

Strukturuntersuchung von ikosaedrischen Quasikristallen und deren Approximanten aus dem ternären System Zn-Mg-(Y, Er)

Dem Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

eingereicht von
Dipl.-Phys. Aristeidis Kounis
aus Larisa-Griechenland

Referent:	Prof. Dr. H. Fueß
Koreferent:	Prof. Dr. W. Aßmus
Tag der Einreichung:	20.02.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	06.04.2001

Darmstadt 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	3
2	Quasikristalle und Approximanten	7
2.1	1-dimensionale Quasiperiodizität	8
2.1.1	Die Streifen-Projektions-Methode	8
2.2	2-dimensionale Quasiperiodizität	11
2.3	3-dimensionale Quasiperiodizität	12
2.3.1	Die Indizierung der ikosaedrischen Quasikristalle	14
2.4	Approximanten	18
2.4.1	Der Bergman-Cluster	19
2.4.2	Das Mackay-Ikosaeder	21
3	Experimentelle Untersuchungsmethoden	23
3.1	Probenpräparation	23
3.2	Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie	24
3.3	Der Aspekt der Elektronenbeugung	26
3.3.1	Konvergente Elektronenbeugung	28
3.4	Analytische Elektronenmikroskopie	30
3.4.1	Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	31
3.4.2	Abbildende Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (GIF)	31
3.5	Röntgenpulverdiffraktometrie	33
4	Strukturuntersuchung der Approximanten	35
4.1	Die hexagonale A-Phase	35
4.1.1	Strukturuntersuchung der A-Phase	37
4.1.2	Koordinationspolyeder zur Strukturbeschreibung	40
4.1.3	Bildkontrastsimulation der A-Phase	41
	Diskussion	44
4.2	Die kubische R-Phase	46
4.2.1	Strukturuntersuchung der R-Phase	46
4.2.2	Konstruktion und Beschreibung der Strukturmodelle	51
	Die $6 \times 6 \times 6$ α -Fe Zellen	51
	Bildkontrastsimulation des Strukturmodelles	55
	Die sich durchdringende ikosaedrischen Einheiten	57
	Bildkontrastsimulation des Strukturmodelles	63
	CBED-Untersuchung der R-Phase	63

	Diskussion	66
4.3	Die rhomboedrische M-Phase	67
4.3.1	Elektronenbeugungsuntersuchung der M-Phase	67
	Diskussion	72
5	Strukturuntersuchung der Quasikristalle	75
5.1	Strukturänderung (fci \leftrightarrow si) in i-Zn ₆₀ Mg _{30+x} Y _{10-x}	77
5.1.1	Bildrekonstruktion der HRTEM-Aufnahmen	81
5.1.2	Untersuchung der diffusen Streuung in der si-Phase	84
	Phasonische Anregung	84
	Antiphasen-Domänen als Ursache für die diffuse Streuung	85
5.1.3	GIF-Untersuchung der Domänenausbildung	89
5.2	HRTEM-Untersuchung der fci-Phase in Zn ₆₀ Mg ₃₀ Er ₁₀	93
5.3	Die Dekoration der 6-dimensionalen Hyperzelle	95
5.3.1	Interpretation des HRTEM-Bildkontrastes	97
	Diskussion	99
6	Zusammenfassung und Ausblick	101
	Abbildungsverzeichnis	104
	Tabellenverzeichnis	107
	Literaturverzeichnis	109
	Danksagung	120
	Publikationsliste und Tagungsbeiträge	122
	Lebenslauf	123

Kapitel 1

Einführung

Jahrzehntelang wurde in der Festkörperphysik die feste Materie in kristalline und nicht-kristalline Verbindungen eingeteilt. Der Begriff des kristallinen Zustandes wird beinahe synonym mit Periodizität verwendet. An die Periodizität knüpfen sich entscheidende festkörperphysikalische Eigenschaften. Im Hinblick auf die theoretische Beschreibung und das Verständnis stellt die Periodizität eine Vereinfachung dar. Obgleich reale Kristalle niemals exakt 3-dimensional periodisch sind, sondern eine sogenannte "Mosaikstruktur" aufweisen, benutzt man die perfekte Periodizität als Beschreibungsmodell und betrachtet Abweichungen von der Periodizität als Störung.

Im Gegensatz zum kristallinen Zustand steht nicht nur der amorphe Zustand, in dem die Fernordnung aufgehoben ist, sondern auch die seit langem bekannten Kristalle mit inkommensurablen Periodizitäten. Dabei handelt es sich um modulierte Strukturen, die dadurch charakterisiert sind, daß in der Grundstruktur Atome einer Teilstruktur eingelagert sind, die nur unter sich dreidimensional geordnet sind. Dabei ist das Verhältnis der Translationsperioden von Grund- und Teilstruktur eine irrationale Zahl, so daß zur Beschreibung inkommensurabel modulierter Strukturen eine 4-dimensionale Raumgruppe verwendet wird [1]. Die Einführung einer höherdimensionalen Raumgruppe beruht auf der Tatsache, daß zur Indizierung des intensitätsgewichteten Beugungsbildes mehr als drei ganzzahlige Indizes benötigt werden. Dies wiederum impliziert die Tatsache, daß die Lokalisierung der Beugungsreflexe mit einem höherdimensionalen Raum ($n > 3$) zusammenhängt.

Neben den Kristallen und solchen mit inkommensurablen Periodizitäten existiert ein dritter Strukturzustand der festen Materie, bei dem die Translationssymmetrie nicht mehr erfüllt ist. Daß solche Strukturen in der Natur vorkommen, wurde zuerst 1984 von Shechtman et al. berichtet [2]. In schnell abgekühlten Aluminium-Mangan-Legierungen fand sich eine Phase, deren Elektronenbeugungsaufnahmen ikosaedrische Symmetrie zeigten. Die scharfen Reflexe im Beugungsbild deuteten auf eine hochgeordnete Struktur hin. Für die Erklärung dieser Symmetrie wurde eine "quasiperiodische" Atomanordnung vorgeschlagen, die zum Be-

griff "Quasikristalle" führte [3]. Daß die ikosaedrische Symmetrie und die damit verbundene 5-zählige Rotationssymmetrie in der Natur vorkommen kann, wurde von einigen Wissenschaftlern angezweifelt. 1985 erschien in Nature ein Artikel von Pauling, in dem er schrieb, daß die scheinbar ikosaedrische Symmetrie durch eine Vielfach-Verzwilligung kubischer Kristalle mit sehr großen Gitterkonstanten zustandekommen könne [4]. Heute ist bekannt, daß es durchaus möglich ist, daß eine Verzwilligung die Ursache für das Auftreten von kristallographisch verbotenen Symmetrien sein kann [5]. Seit 1985 wurden neben den ikosaedrischen quasikristallinen Phasen auch Quasikristalle mit dekadagonaler [6], dodekadagonaler [7] und mit oktagonaler Symmetrie [8] entdeckt, so daß mittlerweile die Existenz von Quasikristallen als dritter Strukturzustand des Festkörpers neben der kristallinen und amorphen Form gesichert ist.

Der Verlust der Translationssymmetrie hat zur Folge, daß die auf Kristalle bezogene Festkörperphysik in vielen Aspekten teilweise neu entwickelt bzw. auf ihre Gültigkeit hin untersucht werden muß. Als Beispiel sei hier das Bloch-Theorem erwähnt, das durch den Wegfall der Periodizität seine Gültigkeit verliert. Auf der anderen Seite liegt die besondere Bedeutung von Quasikristallen darin, daß man durch die inzwischen fortschreitende Probenherstellung von perfekten quasikristallinen Phasen in der Lage ist, die Bildung struktureller Ordnung allgemein besser zu verstehen.

Die Fortschritte bei der Probenherstellung von Quasikristallen haben es ermöglicht, daß man in den letzten vier Jahren makroskopisch grosse Ein-Quasikristalle herstellen kann [9], [10], [11]. Dadurch konnten neben der Röntgenstrukturanalyse auch andere Untersuchungsmethoden, die auf gewisse Mindestabmessungen der Proben angewiesen sind (z.B. Neutronenbeugung) erfolgreich eingesetzt werden [12], [13]. Obwohl inzwischen makroskopisch große Ein-Quasikristalle mit sehr guter Qualität hergestellt werden können, ist es schwer die Frage zu beantworten "Where are the atoms?" bei den Quasikristallen. Dies gilt insbesondere für die ikosaedrischen Phasen, bei denen die Translationssymmetrie in allen drei Raumrichtungen nicht mehr erfüllt ist [14]. Hier wird zur Konstruktion des Quasigitters und zur Indizierung der Beugungsbilder ein 6-dimensionaler Raum eingeführt. Daher wurden höherdimensionale Methoden entwickelt, die eine 6-dimensionale Patterson-Analyse ermöglichen. Somit können im 6-dimensionalen Raum Besetzungsdomänen lokalisiert werden. Dabei werden verschiedene Proben verwendet, die zwar dieselbe Struktur besitzen aber aus Atomen mit verschiedenen Streuamplituden bestehen. Wenn diese verschiedenen Proben durch Neutronenstreuung untersucht werden, ist es dann möglich partielle Strukturfaktoren zu bestimmen (Contrast variation method). Solche höherdimensionale Methoden wurden erfolgreich eingesetzt bei der Strukturuntersuchung von *i*-Al-Cu-Fe [15], *i*-(Al, Si)-Mn [16], *i*-Al-Pd-Mn [17] sowie *d*-Al-Mn [18].

Eine alternative Methode basiert auf der strukturellen Charakterisierung von Atom-Clustern approximanter kristalliner Phasen. Als Approximanten werden ganz allgemein kristalline

Verbindungen bezeichnet, die bei der Synthese der Quasikristalle entstehen können. Die strukturelle Verwandtschaft zwischen den Approximanten und den Quasikristallen äußert sich durch ähnliche chemische Zusammensetzungen im Phasendiagramm, durch gleichartige lokale Baueinheiten oder auch durch ähnliche physikalische Eigenschaften. Die Kenntnis der Strukturen dieser kristallinen Phasen kann bei der Entwicklung von Strukturmodellen von Quasikristallen hilfreich sein [19], [20], [21], [22], [23].

Bei der Entwicklung eines solchen Cluster-Modells können hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen eine zentrale Rolle spielen. Die hochauflösende Elektronenmikroskopie (HRTEM) hat sich zum wichtigsten Instrument der experimentellen Realstrukturforschung entwickelt. Durch die direkte Abbildung von Mikrostrukturen ist es nun möglich, in den HRTEM-Aufnahmen von Quasikristallen sogenannte Tilings einzuzeichnen. Allerdings lassen sich solche HRTEM-Aufnahmen nur durch den Vergleich mit den Bildkontrastsimulationen bereits bekannter Strukturmodelle interpretieren. Hochauflösende Elektronenmikroskopie an Quasikristallen wurde bereits durchgeführt, und dadurch konnten Aussagen über die atomare Struktur der Quasikristalle, d.h. über die Dekoration des Tilings mit Atomen, gemacht werden. Eine solche Dekoration des Tilings durch hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen erfolgte meistens bei 2-dimensionalen Quasikristallen [24], [25], [26], [27], [28].

An dieser Stelle sei erwähnt, daß die Strukturuntersuchung von Approximanten nicht nur als eine zentrale Rolle bei der Dekoration des Tilings angesehen werden soll. Allein nur, daß komplexe Strukturen von intermetallischen Phasen den Prinzipien einer möglichst hohen Koordination nicht mehr folgen, ist die Strukturanalyse von intermetallischen Phasen sehr interessant. Es ist dabei faszinierend, daß es in der Natur so viele Möglichkeiten gibt, Atome in einer intermetallischen Struktur anzuordnen. Schon bei einer kleinen Deformation der Struktur, ist es recht schwierig zu bestimmen, welche Atome noch den nächsten Nachbaratomen zuzurechnen sind und welche nicht mehr, so daß man von einer Hierarchie von Atom-Clustern nicht mehr sprechen kann.

Die vorliegende Arbeit ist in folgender Weise gegliedert: Im Kapitel 2 werden mathematische Aspekte der Quasiperiodizität von Quasikristallen diskutiert. Dabei soll der Schwerpunkt auf die ikosaedrischen Phasen gelegt werden. Darüber hinaus soll die Strukturverwandtschaft von Approximanten und Quasikristallen mathematisch beschrieben werden.

Kapitel 3 befaßt sich mit dem experimentellen Teil und dem physikalischen Konzept der angewandten experimentellen Technik. Neben den experimentellen Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie werden auch Grundlagen der Röntgendiffraktometrie erläutert. Die Strukturuntersuchung und Charakterisierung von drei kristallinen Begleitphasen im ikosaedrischen System Zn-Mg-(Y,Er) ist Gegenstand des Kapitels 4. Dabei wird auf die Kon-

vergente Elektronenbeugung als eine wichtige Methode zur Bestimmung von Raumgruppen eingegangen.

Im Kapitel 5 werden strukturelle Charakterisierungen ikosaedrischer Quasikristalle im System Zn-Mg-(Y,Er) anhand hochauflösender elektronenmikroskopischer Untersuchungen diskutiert. Neben den HRTEM-Untersuchungen zur Strukturaufklärung werden auch Energieverlustspektren von Mg und Y präsentiert sowie abbildende Elementverteilungen, die durch die orts aufgelöste Energieverlustspektroskopie (GIF) gewonnen wurden. Mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick beschließt Kapitel 6 diese Arbeit.

Kapitel 2

Quasikristalle und Approximanten

Bei den perfekt geordneten Kristallen war der Begriff von räumlicher Fernordnung eng mit Periodizität verbunden. Eine solche Periodizität schafft eine ideale Situation bei der theoretischen Beschreibung von physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers. Aufgrund der Periodizität des 3-dimensionalen Kristallpotentials bleiben die physikalischen Eigenschaften invariant gegenüber einer Translation der Form

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.1)$$

wobei n_1, n_2, n_3 ganze Zahlen sind und $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ die Translation eines Strukturmotivs (Elementarzelle) in alle drei Raumrichtungen beschreiben. Daß die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ als eine physikalische Eigenschaft eines Kristalls eine periodische Funktion von \vec{r} mit den Perioden $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ist, spielt bei der Fourieranalyse eine zentrale Rolle.

Die Periodizität ist aber keine notwendige Bedingung für das Auftreten der Fernordnung. Betrachtet man den einfachsten Fall einer 1-dimensionalen periodischen Punktanordnung entlang einer Gerade, so ist die Dichte der Gitterpunkte gegeben durch eine Summe von Dirac'schen δ -Funktionen

$$\rho(x) = \sum_n \delta(x - na) \quad ; \quad n \in \mathbb{Z} \quad (2.2)$$

wobei a die Gitterkonstante ist. Die Fourierkoeffizienten einer solchen Entwicklung entsprechen einer Serie von scharfen Peaks, deren Ordnung durch eine ganze Zahl h (Miller-Index) beschrieben wird. Es ist aber möglich, daß die durch Gl. (2.2) beschriebene 1-dimensionale Struktur durch eine Verrückung der Punktanordnung auf die Art und Weise moduliert wird, daß zwei Strukturen mit verschiedenen periodischen Komponenten entstehen. Die Dichte der Gitterpunkte hat jetzt folgende Form

$$\rho(x) = \sum_{n,m} \delta(x - na) + \delta(x - qma) \quad ; \quad n, m \in \mathbb{Z} \quad (2.3)$$

wobei q das Verhältnis der beiden periodischen Komponenten ist. Wenn q eine irrationale Zahl ist, ist die Struktur zwar immer noch ferngeordnet aber nicht mehr periodisch. In einem

solchen Fall spricht man von einer 1-dimensionalen Quasiperiodizität. Diese ist Gegenstand des nächsten Abschnittes.

2.1 1-dimensionale Quasiperiodizität

Die Konstruktion der 1-dimensionalen Quasiperiodizität war in der Mathematik schon lange bekannt. Dazu betrachtet man eine Kette, die aus unterschiedlich langen Segmenten L und S besteht. Wenn man von einem einzelnen L -Segment ausgeht und immer wieder die Substitutionsregel $\epsilon : L \rightarrow LS, S \rightarrow L$ anwendet, die auch explizit wie folgt ausgedrückt werden kann

$$\begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L \\ S \end{pmatrix}$$

dann bekommt man nach vielen Schritten folgende Abfolge der langen und kurzen Segmente

$$\begin{array}{ll} L & (1/0) \\ LS & (1/1) \\ LSL & (2/1) \\ LSLLS & (3/2) \\ LSLLSLSL & (5/3) \\ \vdots & \end{array}$$

Die Zahlen in Klammer geben das Verhältnis der Anzahl der langen zur Anzahl der kurzen Segmente an. Diese Zahlen bilden die sogenannte Fibonacci-Reihe. Nach unendlich vielen Iterationsschritten beträgt im Grenzfall der Fibonacci-Reihe das Verhältnis $\tau/1$, wobei τ der Zahl des Goldenen Schnittes entspricht ($\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.61803\dots$) und eine zentrale Rolle in der ikosaedrischen Symmetrie spielt. Eine der interessantesten mathematischen Eigenschaften der Fibonacci-Reihe ist die Selbstähnlichkeitstransformation. Dabei wird durch die Substitutionsregel $\epsilon : L \rightarrow LS, S \rightarrow L$ eine Fibonacci-Reihe in eine andere transformiert, ohne daß sich die Struktur ändert.

2.1.1 Die Streifen-Projektions-Methode

Die Fibonacci-Reihe und somit die Quasiperiodizität kann auch durch die Einführung eines 2-dimensionalen periodischen Hypergitters generiert werden. Ein solches Hypergitter E wird von den Einheitsvektoren \vec{e}_1 und \vec{e}_2 aufgespannt, so daß gilt:

$$E = \{(r_1^i, r_2^j) ; \vec{r} = i\vec{e}_1 + j\vec{e}_2\} \quad (2.4)$$

Nun legt man ein kartesisches Koordinatensystem mit den Achsen $(x_{\parallel}, x_{\perp})$ auf die Art und Weise ein, daß es gegenüber dem Hypergitter E um einen Winkel α verdreht ist (Abb. 2.1).

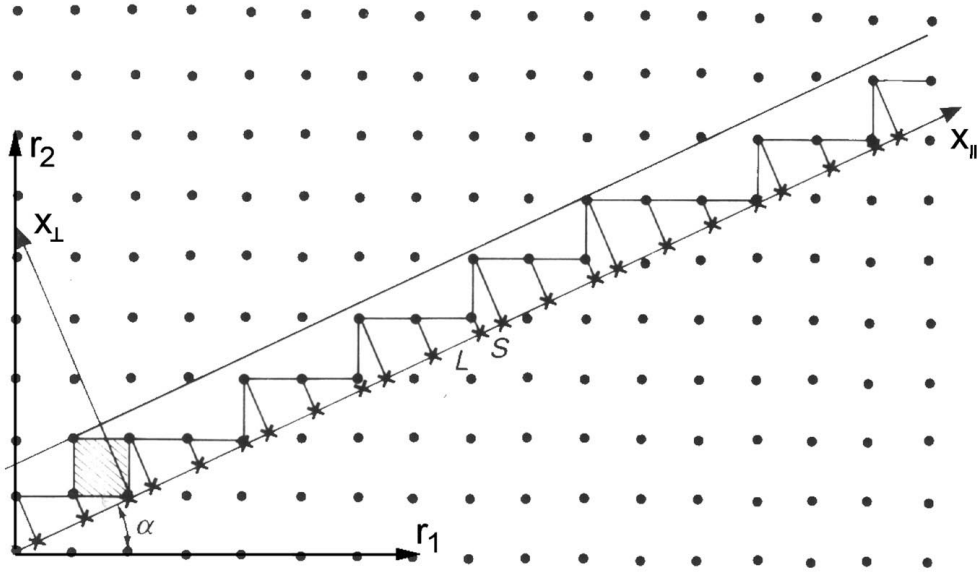


Abbildung 2.1: Konstruktion des 1-dimensionalen Quasigitters nach der Streifen-Projektions-Methode (nach [29]).

Diese Drehung der Vektoren wird durch die Abbildung $(r_1, r_2) \rightarrow (x_{\parallel}, x_{\perp})$ eindeutig dargestellt. Parallel zu x_{\parallel} wird ein Streifen gelegt, der gerade so breit ist, daß ein Einheitsquadrat hineinpaßt. Eine Abfolge von langen und kurzen Segmenten entsteht dadurch, daß alle Gitterpunkte, die sich innerhalb des Streifens befinden, auf x_{\parallel} projiziert werden. Ist nun die Steigung $\cot \alpha$ eine irrationale Zahl, so ist die Abfolge quasiperiodisch. Wählt man den Winkel α so, daß $\cot \alpha = \tau$ ist, erhält man die Fibonacci-Reihe. Somit entsteht durch diese Methode aus der Projektion eines 2-dimensionalen periodischen Gitters eine 1-dimensionale quasiperiodische Punktanordnung^I.

Der 2-dimensionale Raum X stellt eine Komposition $X = x_{\parallel} \oplus x_{\perp}$ der Unterräume x_{\parallel} und x_{\perp} dar. Die Unterräume x_{\parallel} bzw. x_{\perp} werden physikalischer Raum bzw. orthogonaler Raum genannt. Führt man eine atomare Dekoration des Hypergitters E durch, dann spricht man von Hyperatomen. Sie sind in der Abb. 2.2 zur besseren Übersicht als Linien dargestellt. Die Komponenten eines Hyperatoms im orthogonalen Raum werden als Atomflächen bezeichnet, während seine Komponenten im physikalischen Raum realen Atomen entsprechen.

Bei der Berechnung des Beugungsbildes einer 1-dimensionalen quasiperiodischen Punktanordnung ist die Einführung des 2-dimensionalen Hypergitters ebenfalls hilfreich. Dies liegt daran, daß die Menge D^* der Beugungsvektoren, die die Position der Braggreflexe im Beugungsbild angeben, als Projektion von dem 2-dimensionalen reziproken Hypergitter E^* auf

^IDiessselbe quasiperiodische Punktanordnung würde man auch nach unendlich vielen Iterationsschritten erhalten, wie in Abschnitt 2.1 gezeigt wurde.

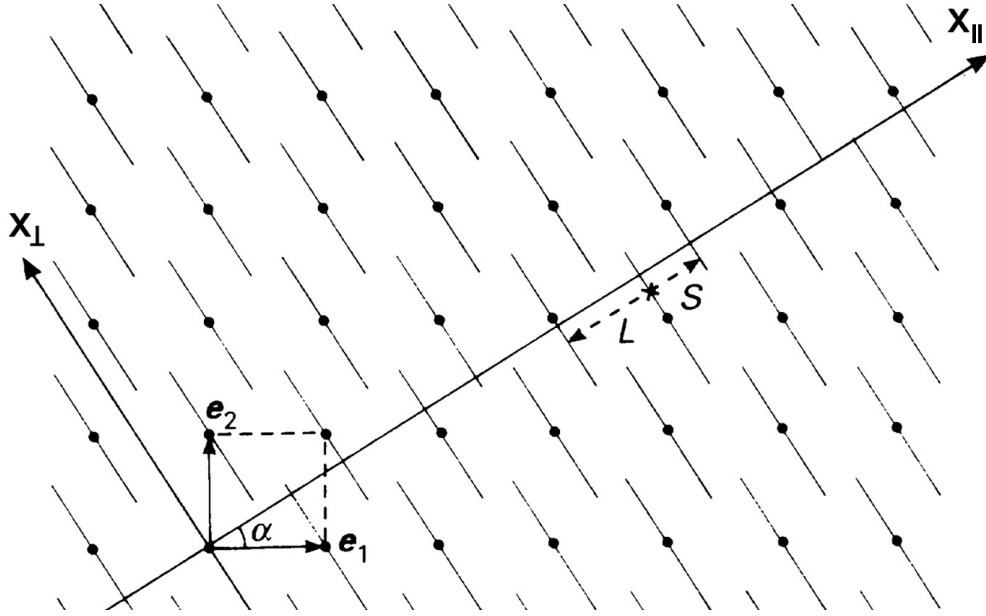


Abbildung 2.2: Atomare Dekoration des Hypergitters. Das Dekorationselement wird zur Vereinfachung als Linie dargestellt (nach [29]).

dem physikalischen Raum $x_{||}$ betrachtet werden kann. Dabei gilt für D^*

$$D^* = \pi_{||}(E^*) = \left\{ H_{||} = \sum_{i=1}^2 h_i \vec{a}_i^* ; \vec{a}_1^* = \pi_{||}(\vec{e}_1), \vec{a}_2^* = \pi_{||}(\vec{e}_2), h_i \in \mathbb{Z} \right\} \quad (2.5)$$

mit dem Projektionsoperator $\pi_{||}$. Hier sieht man, daß jeder Beugungsreflex durch zwei ganzzahlige Zahlen zu indizieren ist, obwohl die Struktur entlang des physikalischen Raumes $x_{||}$ 1-dimensional ist. Die Struktur in Abb. 2.2 hat wie angenommen als Dekorationselemente Linien, d.h einfache Stufenfunktionen. Die Fouriertransformierte von solchen Stufenfunktionen sind $(\sin k)/k$ -Funktionen. Die Intensität des Beugungsreflexes ist durch das Quadrat der Amplituden der entsprechenden Fouriertransformierten gegeben. Da es bei der Oszillation einer $(\sin k)/k$ -Funktion keinen endlichen Bereich gibt, außerhalb dessen die Funktion den Wert Null annimmt, tragen alle Punkte des Hypergitters E zum Beugungsbild bei, was zu unterschiedlichen Intensitäten der Beugungsreflexe führt^{II}. Aufgrund der irrationalen Steigung des reziproken physikalischen Raumes (Abb. 2.3), liegen die Beugungsreflexe sehr dicht.

^{II}Obwohl zur Dekoration des Hypergitters E gleiche Dekorationselemente verwendet wurden, kommen unterschiedliche Intensitäten der Reflexe zustande. Eine Dekoration mit verschiedenen Atomsorten wird zu einer weiteren Veränderung der Intensitätsverhältnisse führen.

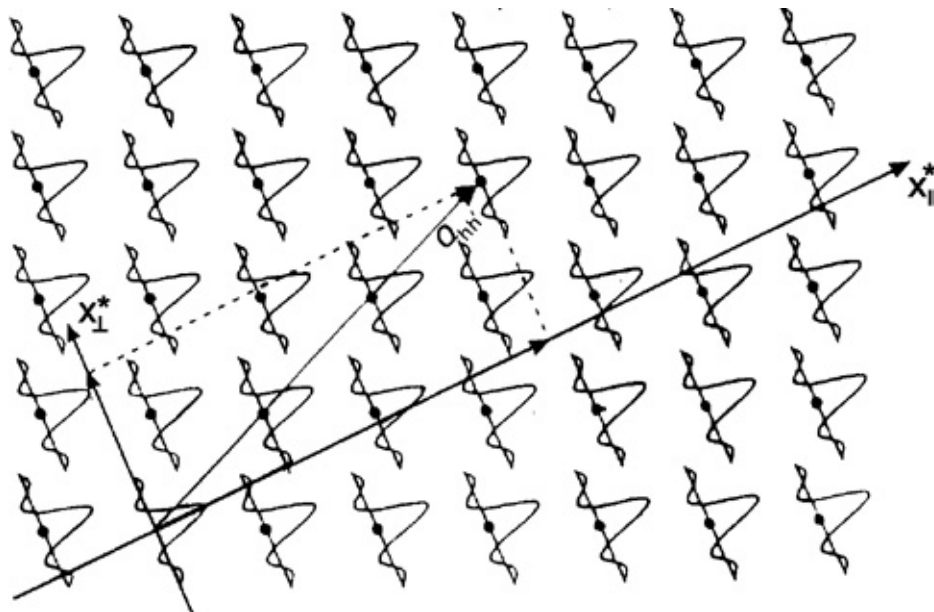


Abbildung 2.3: Fouriertransformation der in Abb. 2.2 dargestellten 2-dimensionalen Struktur (nach [29]).

2.2 2-dimensionale Quasiperiodizität

Das bekannteste Beispiel für eine Struktur, die quasiperiodisch in der Ebene ist, ist das Penrose-Tiling [30], [31]. Das Penrose-Tiling läßt sich aus zwei Rhomben mit gleicher Kantenlänge konstruieren. Abb. 2.4(a) zeigt die zwei Rhomben, einen dicken ("oblate") bzw. einen dünnen ("prolate"). Die beiden Rhomben haben Winkel von 72° und 108° bzw. 36° und 144° . Mit diesen beiden Grundbausteinen ist es möglich, einen 2-dimensionalen Raum vollständig zu parkettieren (*engl.* "tiling"), ohne daß ein periodisches Muster entsteht, wie in Abb. 2.4(b) gezeigt wird. Dabei werden die zwei Rhomben nach einem Algorithmus durch kleinere ersetzt (Abb. 2.5). Diese werden wieder auf die ursprüngliche Größe der Rhomben expandiert und jede von ihnen wird wiederum nach der gleichen Methode durch kleinere Rhomben ersetzt. Somit wächst nach dieser Deflationsprozedur eine 2-dimensionale quasiperiodische Struktur, die wie die 1-dimensionale Fibonacci-Reihe selbstähnlich ist, also invariant gegenüber Längenskalenänderungen bleibt.

Ein wichtiges Resultat des Penrose-Tilings ist, daß dessen Fouriertransformation ein Beugungsbild mit 10-zähliger Rotationssymmetrie liefert [33]. Somit stellt das Penrose-Tiling eine 2-dimensionale aperiodische Struktur dar. Inzwischen wurden experimentell zahlreiche Vertreter von Quasikristallen gefunden, deren Atomanordnung quasiperiodisch in einer Ebene und senkrecht dazu periodisch sind. Man unterscheidet hier zwischen oktagonalen, dekadagonalen und dodekadagonalen Quasikristallen, entsprechend der 8-, 10-, und 12-zähligen Rotationssymmetrie der periodischen Achse. Diese Typen von Quasikristallen werden unter

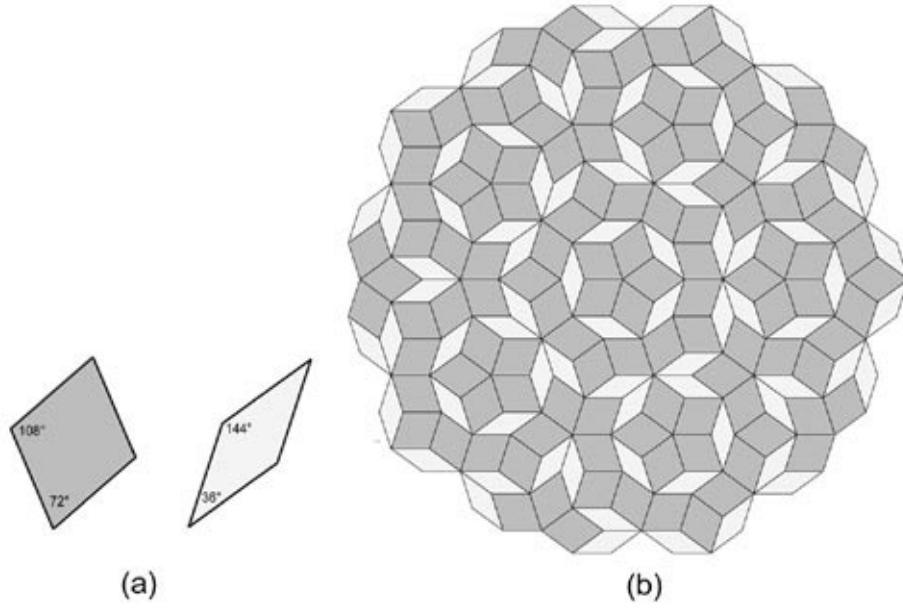


Abbildung 2.4: (a) Die beiden Grundbausteine, aus denen das in (b) abgebildete Penrose-Tiling konstruiert ist (erzeugt mit dem Programm TILING [32]).

dem Begriff "2-dimensional" zusammengefaßt. Zur strukturellen Charakterisierung und zur Indizierung der Beugungsbilder von 2-dimensionalen Quasikristallen wird ein 5-dimensionaler Raum eingeführt.

2.3 3-dimensionale Quasiperiodizität

Das 3-dimensionale Analogon zu dem Penrose-Tiling ist das Ammann-Tiling. Ammann hat gezeigt, daß das Penrose-Tiling in 3 Dimensionen übertragen werden kann [35], [36]. Das Ammann-Tiling oder auch das 3-dimensionale Penrose-Tiling, wie es in der Literatur genannt wird, läßt sich aus einem gestreckten und einem flachen Rhomboeder konstruieren. Abb. 2.6 zeigt die beiden goldenen Rhomboeder. Die Bezeichnung "Goldene Rhomboeder" beruht auf den interessanten geometrischen Eigenschaften der Rhomboeder. Bei einer einheitlichen Kantenlänge von a_r ^{III}, gilt zuerst für die lange bzw. kurze Diagonale des gestreckten Rhomboeders (*engl.* prolate rhombohedron)

$$d_l^p = \sqrt{\frac{3}{5}(3 + 4\tau)} \quad ; \quad \text{bzw.} \quad d_s^p = \sqrt{\frac{17 - 4\tau}{5}} \quad (2.6)$$

Die lange bzw. kurze Diagonale des flachen Rhomboeders (*engl.* oblate rhombohedron) sind

^{III}Die Kantenlänge a_r heißt Quasigitterkonstante und kann aus den Beugungsbildern ikosaedrischer Quasikristallen berechnet werden. Sie entspricht der Gitterkonstante eines periodischen Kristalls [62].

gegeben durch

$$d_l^o = \sqrt{\frac{13+4\tau}{5}} \quad ; \quad \text{bzw.} \quad d_s^o = \sqrt{\frac{3}{5}(7-4\tau)} \quad (2.7)$$

Aus den Gl. (2.6) und (2.7) ergibt sich dann für das Volumen des gestreckten V_p bzw. des flachen V_o Rhomboeders

$$V_p = \frac{2\tau}{5}\sqrt{3-\tau} \quad ; \quad \text{bzw.} \quad V_o = \frac{2}{5}\sqrt{3-\tau} \quad (2.8)$$

somit beträgt das Verhältnis der Volumina $V_p/V_o = \tau$. Zur Konstruktion des 3-dimensionalen Quasigitters wird ein 6-dimensionaler periodischer Hyperraum eingeführt. Das Ammann-Tiling entsteht durch den irrationalen Schnitt mit diesem periodischen Hyperraum, der aus zwei Unterräumen mit jeweils drei Dimensionen besteht. Wie im Falle eines 2-dimensionalen Quasigitters^{IV} ist die Struktur auch hier im physikalischen Raum x_{\parallel} definiert, während im orthogonalen Raum x_{\perp} die Atomflächen definiert sind, die der Komponenten der Hyperatome im 6-dimensionalen Raum entsprechen.

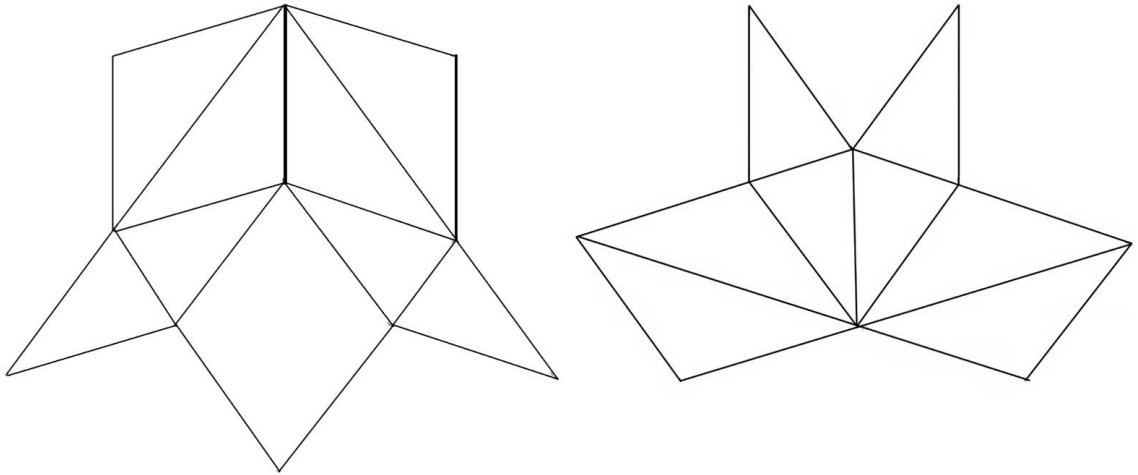


Abbildung 2.5: Deflationsprozedur zur Konstruktion des Penrose-Tilings (aus [34]).

Die Atomflächen des Ammann-Tilings kommen durch die Projektion von dem 6-dimensionalen Hyperraum auf den orthogonalen Hyperraum x_{\perp} zustande. Die Atomflächen bilden sogenannte Rhombentriakontaeder, ein Keplerscher Körper mit ikosaedrischer Symmetrie (Abb. 2.7). Das Rhombentriakontaeder besitzt 30 identische Flächen, 32 Ecken und 60 Kanten und kann aus zehn gestreckten und zehn flachen Rhomboedern aufgebaut werden [38].

^{IV} siehe Abschnitt 2.1.1

2.3.1 Die Indizierung der ikosaedrischen Quasikristalle

Die Einführung des 6-dimensionalen Raumes zur Konstruktion des 3-dimensionalen Quasigitters impliziert die Tatsache, daß die Beugungsbilder der ikosaedrischen Phasen durch sechs Indizes zu indizieren sind. Im folgenden werden zwei Indizierungsschemata sowie deren Zusammenhang erläutert. Das erste Indizierungsschema wurde von Elser [37] vorgeschlagen und hat erfolgreich zur Indizierung von Beugungsbildern ikosaedrischer Quasikristalle geführt [39], [40]. Dabei werden sechs Basisvektoren eingeführt, die in die sechs Ecken eines regulären Ikosaeders zeigen, d.h. dieselbe Richtung haben, wie die sechs 5-zähligen Achsen des Ikosaeders. Die so gewählten sechs Basisvektoren entsprechen der Projektion eines im 6-dimensionalen Raum definierten Würfels auf den 3-dimensionalen physikalischen Raum $x_{||}$. Somit ist die ikosaedrische Symmetrie durch diese sechs Basisvektoren erfüllt. Multipliziert man jeden Basisvektor mit ganzzahligen Indizes und skaliert diese anschließend mit der Quasigitterkonstante, dann läßt sich der Bragg'sche Vektor für jeden Beugungsreflex als Linearkombination dieser Basisvektoren eindeutig ausdrücken^V.

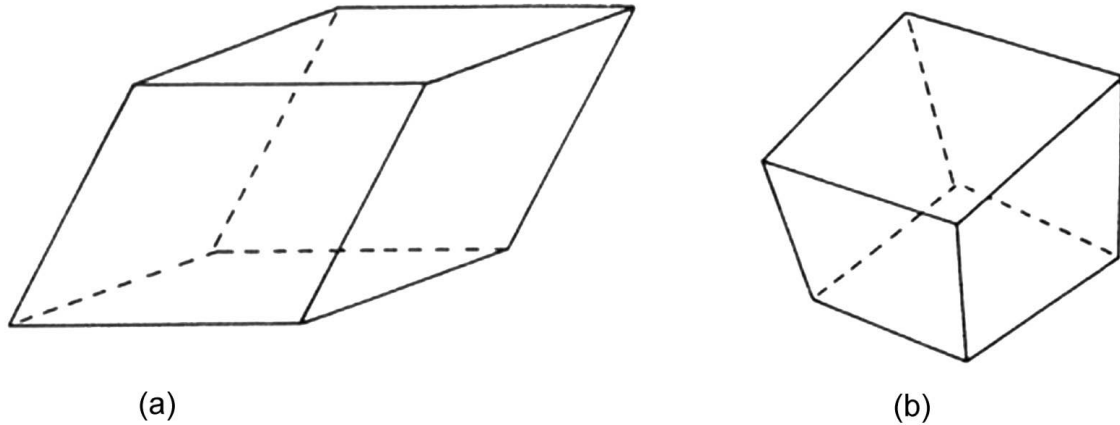


Abbildung 2.6: Die goldenen Rhomboeder als Prototiles zur Konstruktion des Ammann-Tilings (a) gestreckter Rhomboeder (prolate rhombohedron) und (b) flacher Rhomboeder (oblate rhombohedron).

Das zweite Indizierungsschema basiert auf der theoretischen Arbeit von Cahn, Shechtman und Gratias [41]. Dieses Indizierungsschema beruht darauf, daß man generell in einem regulären Polyeder bestimmte Basisvektoren entlang wichtiger Symmetrierichtungen wählen kann, um die Holoedrie des Polyeders am elegantesten zu beschreiben. Das Ikosaeder besitzt neben den sechs 5-zähligen Achsen und den zehn 3-zähligen Achsen noch fünfzehn 2-zählige Achsen. Abb. 2.8 zeigt alle Zonenachsen in einem 36° -Segment der stereographischen Projektion eines Ikosaeders. Daraus lassen sich die Winkelbeziehungen der Zonenachsen berechnen.

^VDie auf die Art und Weise berechneten Beugungsvektoren erfüllen ebenfalls die ikosaedrische Symmetrie, aufgrund ihrer Linearabhängigkeit von den sechs Basisvektoren

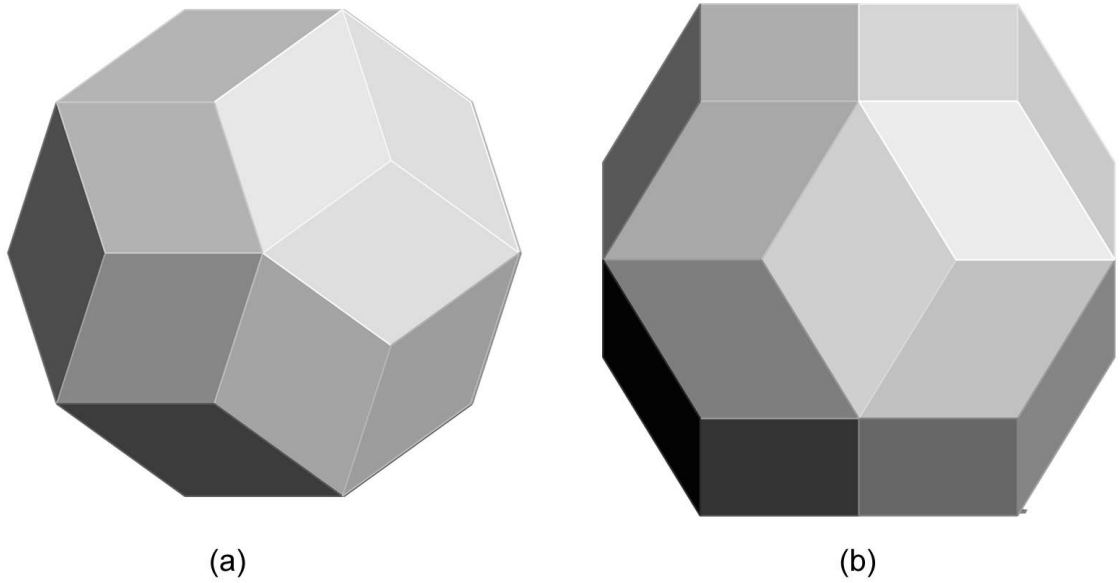


Abbildung 2.7: Das Rhombentriakontaeder entlang der (a) 5-zähligen und (b) 2-zähligen Achse.

Der Winkel zwischen der 3-zähligen und der 5-zähligen Achse ist gegeben durch

$$\phi(3-5) = \arccos\left(\frac{1+\tau}{\sqrt{3(2+\tau)}}\right) = 37.377^\circ \dots$$

während der Winkel zwischen der 2-zähligen und der 5-zähligen Achse beträgt

$$\phi(2-5) = \arccos\left(\frac{1+\tau}{\sqrt{3+4\tau}}\right) = \arccos\left(\frac{\tau}{2+\tau}\right) = 31.717^\circ \dots$$

Somit ist der Winkel zwischen der 2-zähligen und der 3-zähligen Achse nach dem Satz von Pythagoras gegeben durch

$$\phi(2-3) = \arccos\left(\frac{\tau}{\sqrt{3}}\right) = 20.905^\circ \dots$$

Von den fünfzehn 2-zähligen Achsen gibt es drei, die senkrecht zueinander stehen. Daher bilden diese drei 2-zählige Achsen ein kartesisches Koordinatensystem, welches den Vorteil hat, daß die Indizes einer Ebene gleich sind mit denen des Normalvektors. Die drei 2-zähligen Achsen fallen mit den drei kartesischen Achsen $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ zusammen, sie haben also die Form $(0,0,0)$. Dadurch lassen sich die sechs Basisvektoren, die in Richtung der sechs 5-zähligen Achsen des Ikosaeders zeigen, eindeutig indizieren. Abb. 2.9 erläutert den Zusammenhang zwischen dem kartesischen Koordinatensystem $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ und den sechs axialen Basisvektoren

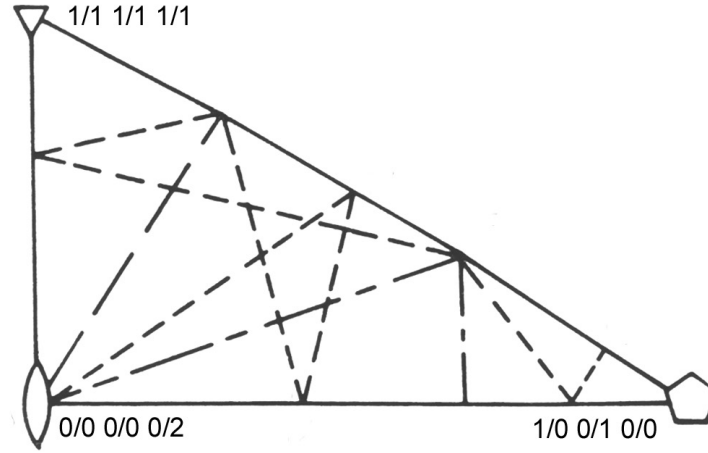


Abbildung 2.8: 36°-Segment der stereographischen Projektion eines Ikosaeders zur Bestimmung der Winkelbeziehungen zwischen den verschiedenen Zonenachsen.

$(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \vec{q}_4, \vec{q}_5, \vec{q}_6)$. Aus der Abb. 2.9 wird ersichtlich, daß die sechs Basisvektoren in der 3-dimensionalen Darstellung des kartesischen Koordinatensystems gegeben sind durch

$$\begin{bmatrix} \vec{q}_1 = (1 \ \tau \ 0) , \ \vec{q}_2 = (\tau \ 0 \ 1) , \ \vec{q}_3 = (0 \ 1 \ \tau) \\ \vec{q}_4 = (-1 \ \tau \ 0) , \ \vec{q}_5 = (\tau \ 0 \ -1) , \ \vec{q}_6 = (0 \ -1 \ \tau) \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

In dieser 3-dimensionalen Darstellung der sechs Basisvektoren sieht man, daß der goldene Schnitt τ überall auftaucht. Um einen Satz von ganzzahligen Indizes bekommen zu können, wird jeder Index in Gl. (2.9) als eine Kombination von zwei ganzen Zahlen ausgedrückt. Somit werden die drei kartesischen Koordinaten in einer sechs ganzzahligen Index-Notation $(h/h', k/k', l/l')$ dargestellt. Dabei gilt

$$(H, K, L)_{3D} = (h + h'\tau, k + k'\tau, l + l'\tau)_{3D} = (h/h', k/k', l/l')_{6D} \quad (2.10)$$

Die Basisvektoren $(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \vec{q}_4, \vec{q}_5, \vec{q}_6)$ in der Cahn'schen Indizierung lassen sich als Linearkombination mit den Basisvektoren $(\vec{n}_1, \vec{n}_2, \vec{n}_3, \vec{n}_4, \vec{n}_5, \vec{n}_6)$ der Elser'schen Indizierung ausdrücken. Dabei gilt für den Vektor \vec{Q}_{\parallel} im physikalischen Raum

$$\vec{Q}_{\parallel} = \sum_{i=1}^6 \vec{n}_i \vec{q}_i = n_1 \vec{q}_1 + n_2 \vec{q}_2 + n_3 \vec{q}_3 + n_4 \vec{q}_4 + n_5 \vec{q}_5 + n_6 \vec{q}_6 \quad (2.11)$$

Somit läßt sich die Elser'sche Indizierung aus der Cahn'schen wie folgt ableiten

$$\begin{aligned} n_1 &= (h + k')/2 , \ n_2 = (l + h')/2 , \ n_3 = (k + l')/2 \\ n_4 &= (-h + k')/2 , \ n_5 = (k - l')/2 , \ n_6 = (-l + h')/2 \end{aligned} \quad (2.12)$$

bzw. das umgekehrte

$$\begin{aligned} h &= n_1 - n_4 & h' &= n_2 + n_6 \\ k &= n_3 + n_5 & k' &= n_1 + n_4 \\ l &= n_2 - n_6 & l' &= n_3 - n_5 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Aus der Gl. (2.12) sieht man, daß die sechs Indizes $(h/h', k/k', l/l')$ sogenannte Paritätsregeln erfüllen müssen, die wiederum zu Auslöschungsregeln führen. Aufgrund dieser Auslöschungsregel kann man ikosaedrische Phasen nach Strukturtypen klassifizieren. Nach theoretischen Betrachtungen der Raumgruppen von Quasikristallen können bei den ikosaedrischen Phasen drei Strukturtypen existieren [42], [43]. In Abhängigkeit der Position des Hyperatoms im 6-dimensionalen Gitter unterscheidet man hier zwischen einer einfachen ikosaedrischen Struktur (si) einer flächenzentrierten ikosaedrischen Struktur (fci) und einer innenzentrierten ikosaedrischen Struktur (bci). Zwischen diesen drei von der ikosaedrischen Gruppentheorie vorhergesagten Strukturtypen wurden experimentell zwei beobachtet, nämlich die einfache und die flächenzentrierte ikosaedrische Struktur. So gehören z.B. die ikosaedrischen Quasikristalle im Al-Mn System und im Al-Cu-Li System zum si-Strukturtyp, während die ikosaedrischen Quasikristalle im Al-Cu-Fe System und im Al-Pd-Mn System zum fci-Typ gehören [44], [45].

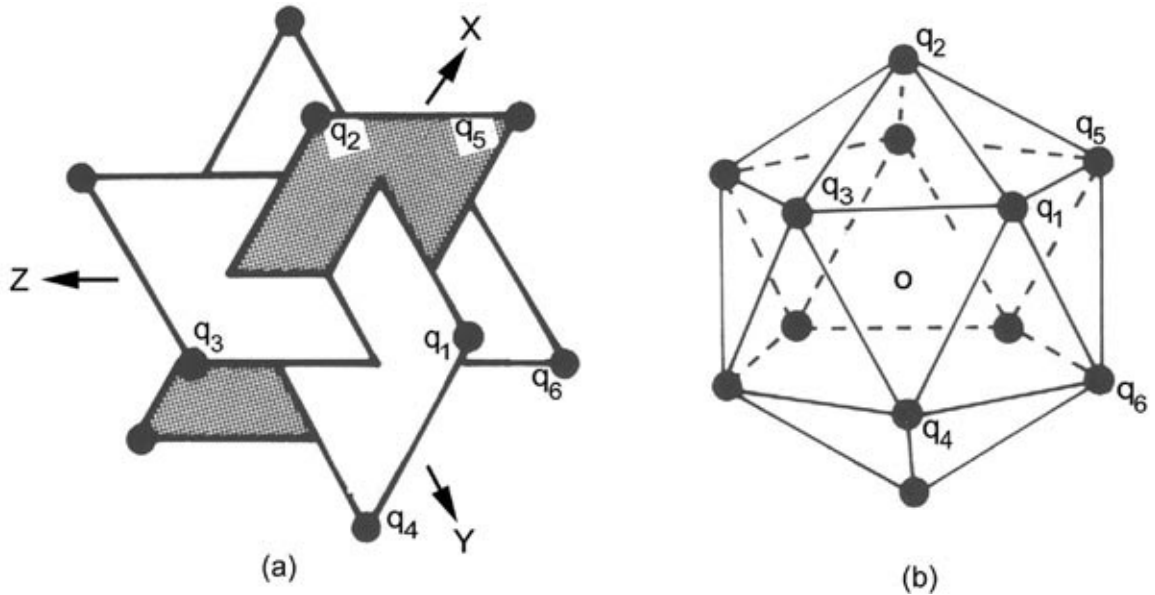


Abbildung 2.9: Zusammenhang zwischen dem (a) durch die drei 2-zähligen Achsen definierten kartesischen Koordinatensystem $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ und den (b) sechs axialen Basisvektoren $(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \vec{q}_4, \vec{q}_5, \vec{q}_6)$ eines regulären Ikosaeders.

Eine Änderung des Strukturtyps $si \leftrightarrow fci$ konnte auch im gleichen ikosaedrischen System beobachtet werden. Durch hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß im System Zn-Mg-Y bzw. Zn-Mg-Ho eine Strukturänderung von si zu fci zustandekommen kann, wenn sich der Y- bzw. Ho-Gehalt von 7 at% auf 10 at% erhöht [46], [47]. Im Elektronenbeugungsmuster macht sich die Bildung der fci-Struktur durch zusätzliche Reflexe bemerkbar.

2.4 Approximanten

Bei den Approximanten handelt es sich um kristalline Strukturen, die nicht unbedingt periodisch sein müssen und deren Beugungsbilder ähnlich sind mit den Beugungsbildern von Quasikristallen. Diese Ähnlichkeit beruht auf der engen strukturellen Verwandtschaft zwischen den Approximanten und den Quasikristallen. Neben der Ähnlichkeit im Beugungsmuster kann sich die Verwandtschaft auch ausdrücken durch:

Ähnliche chemische Zusammensetzungen Bei der Synthese von Quasikristallen können durch Umwandlungen Approximanten entstehen, deren Zusammensetzung im Phasendiagramm nicht weit von der Zusammensetzung der quasikristallinen Phasen liegt. Solche Fälle treten häufig bei thermodynamisch instabilen quasikristallinen Phasen auf. Es ist aber auch möglich in einem im Phasendiagramm begrenzten isothermischen Bereich, daß kristalline Domänen bei einer Erhöhung der Temperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zur ikosaedrischen Phase übergehen. Es wurden auch thermodynamisch reversible Phasenumwandlungen beobachtet, z.B. in Al-Cu-Fe [48] oder auch in Zn-Mg-Y [49].

Ähnliche physikalische Eigenschaften Die elektrische Leitfähigkeit der Al-Quasikristalle liegt mit einem Wert von $\sigma = 200 \text{ } \Omega\text{cm}$ jenseits der Grenze dessen, was man noch als metallisch bezeichnen kann. Der elektrische Leitfähigkeitswert hängt stark von der Temperatur ab [50]. Photoemissions- und Photoabsorptionsmessungen für Quasikristalle in Al-Cu-Fe, Al-Cu-Ru, Al-Pd-Mn, Zn-Mg-Y deuten auf eine Pseudo-Bandlücke in der Zustandsdichte bei der Fermienergie hin [51], [52], [53]. Diese Pseudo-Bandlücke konnte auch für Approximanten sowohl experimentell als auch in Rechnungen zur elektronischen Zustandsdichte gefunden werden [53], [54], [55], [56].

Ähnliche lokale Baueinheiten Es ist allgemein akzeptiert, daß Quasikristalle und Approximanten gleiche lokale Atom-Cluster enthalten. Diese lokale strukturelle Verwandtschaft macht sich besonders stark bemerkbar bei großen approximanten Strukturen oder auch bei reversiblen Phasenumwandlungen zwischen quasikristallinen und kristallinen Phasen [57], [58]. Bisher hat man zwei Arten von Atom-Clustern in Approximanten gefunden, nämlich die Mackay- und die Bergman-Cluster, auf die im nächsten Abschnitt ausführlich eingegangen wird.

Die Strukturverwandtschaft von Approximanten zu den Quasikristallen kann man ebenfalls nach der Streifen-Projektions-Methode mathematisch beschreiben^{VI}. Dabei kommen approximante Strukturen durch sogenannte p/q -Projektionen einer höherdimensionalen Struktur zustande, wie in Abb. 2.10 gezeigt wird. Diesmal beträgt aber die Steigung des physikalischen Raumes x_{\parallel} nicht mehr τ sondern eine rationale Zahl p/q . Dadurch entsteht eine periodische Abfolge von langen L und kurzen Segmenten S , mit $L = p/qS$. Beträgt nun das Verhältnis

^{VI}Dazu vergleiche Abschnitt 2.1.1

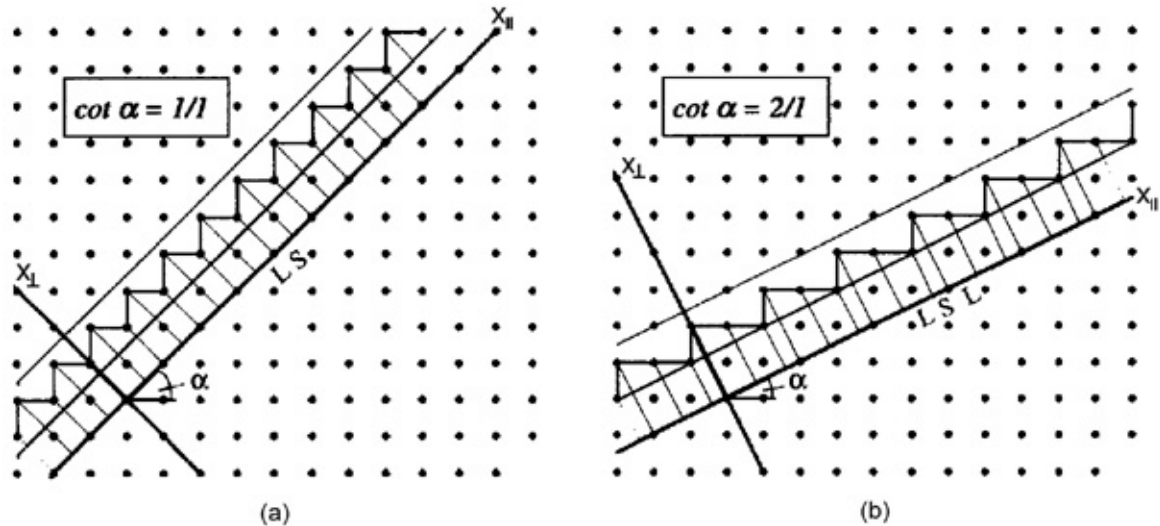


Abbildung 2.10: Erzeugung von Approximanten eines 1-dimensionalen Quasigitters durch die Streifen-Projektionsmethode: (a) 1/1-Approximant, (b) 2/1 Approximant (aus [59]).

der Anzahl der langen Segmente zur Anzahl der kurzen Segmente $1/1$, $2/1$, $3/2$, dann spricht man von einem $1/1$ -, $2/1$, $3/2$ -Approximant.

Die Streifen-Projektions-Methode lässt sich auch bei ikosaedrischen Phasen, bei denen die Translationssymmetrie in allen drei Raumrichtungen nicht mehr erfüllt ist, verallgemeinern. Auch hier wurden bereits zahlreiche Approximanten gefunden. Die meisten von diesen Approximanten sind kubisch, wie z.B. die intermetallischen Phasen in α -AlMnSi ($a = 12.680 \text{ \AA}$, $Pm3$ [60]) bzw. in $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ ($a = 14.160 \text{ \AA}$, $Im3$ [61]). Ihre Strukturen sind charakterisiert durch Mackay-Ikosaeder bzw. Bergman-Cluster und wurden erst 1985 von Elser und Henley als Approximanten der zugehörigen ikosaedrischen Phasen erkannt [20], [62]. Inzwischen ist es auch bekannt, daß es kubische Approximanten gibt, deren Struktur durch strukturelle Fragmente sowohl der Mackay- als auch der Bergman-Cluster charakterisiert sind [63], [64]. Neben den kubischen Approximanten existieren auch rhomboedrische und orthorhombische Approximanten, die durch Elektronenbeugung und Pulverdiffraktometrie charakterisiert wurden [48].

2.4.1 Der Bergman-Cluster

1957 haben Bergman, Waugh und Pauling von einer intermetallischen Phase im System $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ berichtet, deren Struktur durch große ikosaedrische Atom-Cluster charakterisiert ist. Die Struktur ist kubisch mit einer Gitterkonstanten von $a = 14.160 \text{ \AA}$ und kristallisiert in der Raumgruppe $Im3$ [61]. Der Cluster enthält insgesamt 136 Atome, sein Zentrum

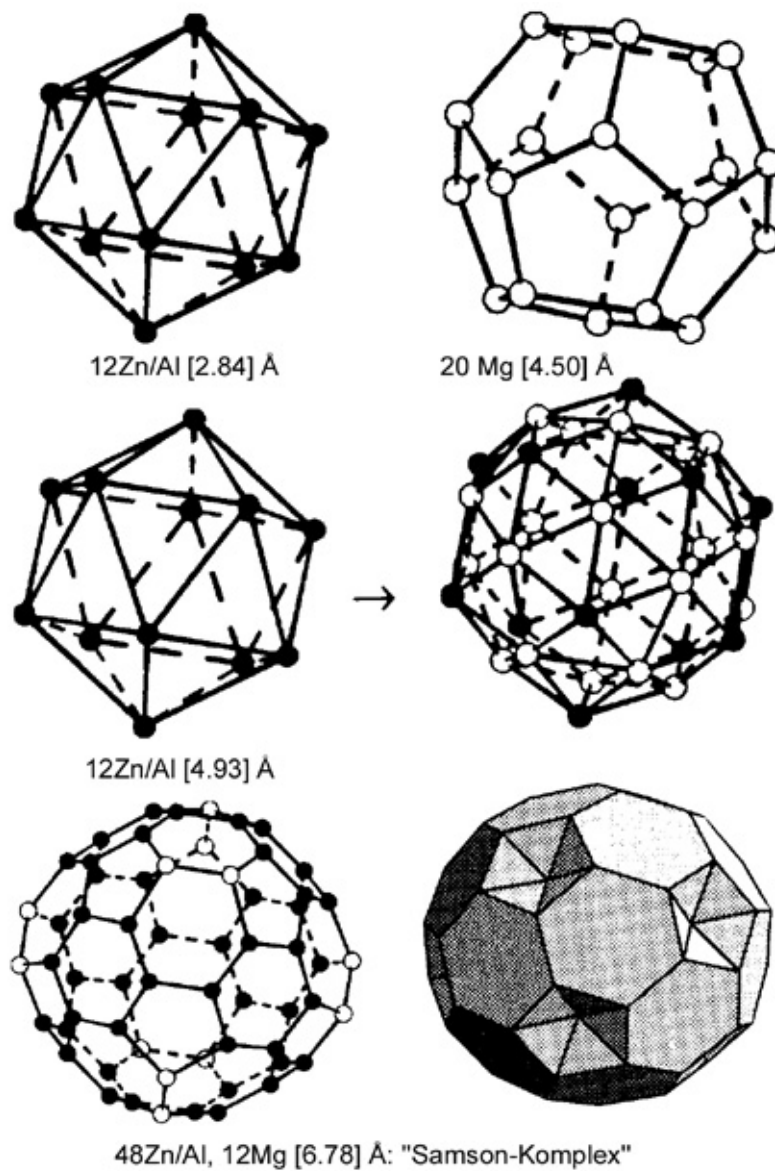


Abbildung 2.11: Zur Konstruktion des Bergman-Clusters sind die aufeinanderfolgenden Koordinationsschalen dargestellt. Die Zahlen in Klammer der jeweiligen Schale entsprechen den gemittelten Abständen vom Zentralatom zu den Liganden.

befindet sich auf den Eckpunkten $(0,0,0)$ und im Zentrum der kubischen Elementarzelle $(1/2,1/2,1/2)$. Die aufeinanderfolgenden Koordinationsschalen sind in Abb. 2.11 dargestellt.

Die erste Koordinationsschale ist ein Ikosaeder, dessen Zentrum unbesetzt ist. In der zweiten Schale sitzen 20 Atome über den Dreiecksflächen des Ikosaeders und bilden somit sein duales Polyeder, nämlich das Pentagondodekaeder. Über die zwölf pentagonalen Flächen des Pentagondodekaeders kommen nun 12 weitere Atome und bilden in der dritten Schale ein größeres Ikosaeder. Somit hat man bis zur dritten Schale insgesamt 32 Atome, die sich auf den Ecken des Rhombentriakontaeders befinden. Im nächsten Schritt werden alle 60 Dreiecksflächen des Rhombentriakontaeders überkappt und somit entsteht der Bergman-Cluster. Der Cluster mit seinen 12 Fünfecken und 20 Sechsecken enthält insgesamt 104 Atome und ist in der Literatur auch als "Samson-Komplex" bezeichnet.

Bergman-Cluster wurden bereits in anderen kubischen Approximanten gefunden, wie z.B. in $R\text{-AlCuLi}$ kubische Phase, die isomorph zu $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ ist [22]. Es wurden auch Strukturen mit isolierten Bergman-Clustern durch Einkristalldiffraktometrie charakterisiert, wie z.B. im System Al-Mn-Pd-Si [64]. Deshalb werden alle dazugehörigen ikosaedrischen Quasikristalle als Bergman-Typ-Quasikristalle bezeichnet. In dieser Serie gehören neben der schon erwähnten ikosaedrischen Phase in Al-Cu-Li auch ikosaedrische Phasen in Ga-Zn-Mg , in Al-Zn-Mg , in Ti-Zr-Ni sowie in $\text{Zn-Mg-(Y,RE)}^{VII}$.

2.4.2 Das Mackay-Ikosaeder

Das ideale Mackay-Ikosaeder besitzt wie der Bergman-Cluster ebenfalls ikosaedrische Symmetrie. Die Namensgebung geht auf einen Bestandteil einer von Mackay beschriebenen ikosaedrischen Kugelpackung zurück [65]. Beschreibt man das Mackay-Ikosaeder in aufeinanderfolgenden Koordinationsschalen, dann hat man zuerst ein Ikosaeder, auf dessen zwölf Ecken weitere 12 Atome gesetzt werden, die wiederum ein größeres Ikosaeder bilden. Über den Kantenmitten dieses großen Ikosaeders befinden sich 30 Atome, die die Ecken eines Ikosidodekaeders bilden. Abb. 2.12 veranschaulicht das Mackay-Ikosaeder als Abfolge seiner Koordinationsschalen. Daher erhält der resultierende Atom-Cluster 55 Atome, wenn das Zentrum des innersten Ikosaeders besetzt ist.

Das Mackay-Ikosaeder hat ebenfalls eine zentrale Rolle gespielt bei der Konstruktion des 3-dimensionalen Quasigitters. In diese Kategorie gehören ikosaedrische Phasen in Al-Mn-Si , in Al-Cu-Fe , in Al-Pd-Mn , in Ti-Cr-Si sowie in Ti-Zr-Fe . Allerdings sind die ikosaedrischen Strukturen nicht durch komplette Mackay-Cluster charakterisiert, sondern sie enthalten strukturelle Fragmente bzw. Bestandteile davon [16], [66].

^{VII}Üblicherweise werden diese ikosaedrischen Systeme in der Literatur auch als Frank-Kasper-Typ Quasikristalle bezeichnet.

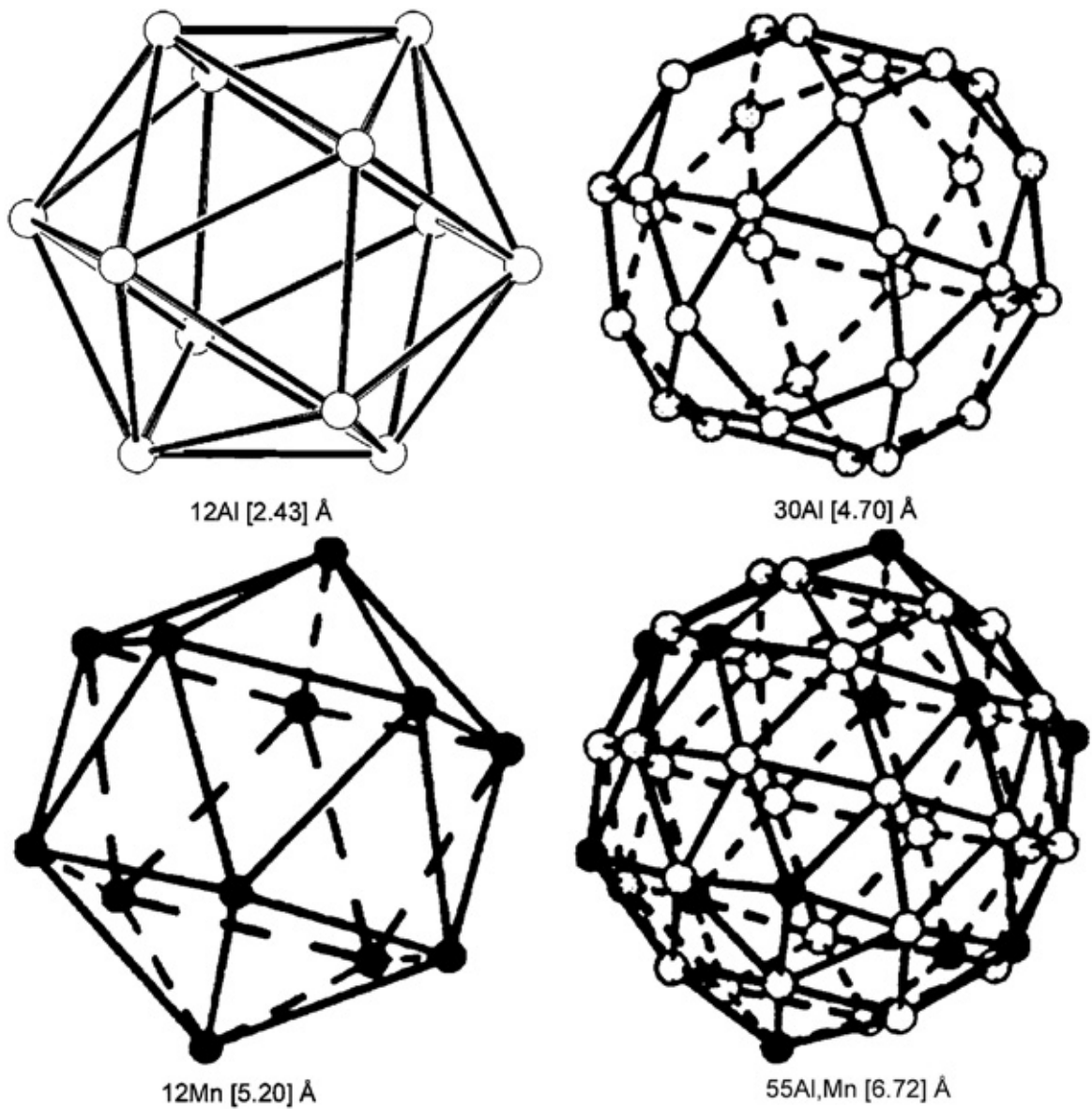


Abbildung 2.12: Aufbau des Mackay-Ikosaeders als Abfolge seiner Koordinationsschalen. Die Zahlen in Klammer der jeweiligen Schale entsprechen den gemittelten Abständen vom Zentralatom zu den Liganden.

Kapitel 3

Experimentelle Untersuchungsmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ikosaedrische Quasikristalle aus den ternären Systemen Zn-Mg-Y und Zn-Mg-Er mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie strukturell charakterisiert. Dieses ternäre System erscheint besonders interessant, da einerseits ein Zusammenhang zwischen Struktur und chemischer Zusammensetzung der ikosaedrischen Phase besteht und andererseits Veränderungen im HRTEM-Bildkontrast beobachtbar sein müssen, die auf das unterschiedliche Streuvermögen zwischen Y und Er zurückzuführen sind. Das Fernziel der Arbeit war, durch eine konsequente Anwendung von Realstruktur- und HRTEM-Bildkontrastsimulation Methoden zu entwickeln, die eine Dekoration des Tilings mit Atomen ermöglichen und damit letztlich zu Strukturvorschlägen des quasikristallinen Systems führen. Darüber hinaus wurden drei kristalline Begleitphasen der Quasikristalle mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen sowie röntgenographischer Untersuchungen strukturell charakterisiert. Deshalb werden in den nächsten Abschnitten nicht nur die Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie sondern auch die der Röntgendiffraktometrie erläutert.

3.1 Probenpräparation

Für die hochauflösende Elektronenmikroskopie ist es wichtig durch eine schonende Präparatbehandlung Probenbereiche zu erhalten, die für den Elektronenstrahl transparent sind, d.h. eine Dicke unter 50 nm aufweisen. Die dabei eingesetzte Präparationsmethode ist zuerst das Ionendünnen, die vor allem zu Beginn dieser Arbeit verwendet wurde und das Pulverisieren.

Bei der Ionendünnung wird der Schmelzling zuerst mit einer Diamantsäge in Scheiben geschnitten. Diese werden auf einer Schleifscheibe auf etwa 50 μm abgedünnt und poliert. Die weitere Abdünnung bis zur Durchstrahlbarkeit erfolgt durch den Materialabtrag mittels eines Ar^+ -Ionenstrahls. Dabei wird die polierte Probe von beiden Seiten mit dem Ionenstrahl unter flachen Winkel beschossen, bis ein kleines Loch in der Mitte entsteht. Die Ränder des

Lochs sind die transparenten Bereiche für den Elektronenstrahl. Die Probenpräparation mittels Ionendünnung ist eine zeitaufwendige Methode, die bei der Produktion von Proben hoher Qualität eingesetzt wird. Für Routinenuntersuchungen wurden vor allem Streupräparate aus gemörserten Proben angefertigt. Dabei wird die Probe in einem Mörser pulverisiert, dann mit Methanol aufgeschwemmt und schließlich auf ein Kupfernetzchen aufgebracht. Das Kupfernetzchen ist mit einem amorphen Kohlenstoff-Film beschichtet, auf dem die Streupräparate haften, die meistens an ihren Rändern hinreichend transparent für den Elektronenstrahl sind.

3.2 Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie

Mit der technischen Entwicklung der hochauflösenden Elektronenmikroskopie wurde in den letzten Jahren eine Methode entwickelt, welche die direkte Abbildung von Mikrostrukturen ermöglicht. Die hochauflösende Elektronenmikroskopie eignet sich daher hervorragend zur Charakterisierung von Realstrukturen. Ein Elektronenmikroskop entspricht in seinem prinzipiellen Aufbau dem Lichtmikroskop. Das Strahlerzeugungssystem besteht aus einer Glühkathode, einem Wehneltzylinder und einer Anode. Durch thermische Emission der Glühkathode entstehen freie Elektronen, die zunächst um diese herum eine Raumladung bilden. Durch ein elektrisches Feld zwischen Anode und Kathode werden die Elektronen aus dem Bereich der Raumladung zur Anode beschleunigt. Als Kathodenmaterial wurde in den meisten Fällen Lanthan-Hexaborid verwendet, dessen Austrittsarbeit für die Elektronen im Vergleich mit der Wolframkathode niedrig ist. Je nach Stärke der Kondensorlinse ist der Elektronenstrahl parallel oder gebündelt. Mit diesem Elektronenstrahl wird dann die Probe, die in einem Halter sitzt, bestrahlt.

Beim Durchgang durch die Probe werden die Elektronen inelastisch und elastisch gestreut. Die inelastische Streuung ist mit einem Energieverlust verbunden und trägt nicht zum Beugungsbild bzw. zum Bildkontrast bei. Inelastische Streuprozesse sind für die analytische Mikroskopie ausschlaggebend, etwa für die Elektronenergie-Verlustspektroskopie (EELS) oder auch für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), die weiter unten in diesem Kapitel behandelt werden. Betrachtet man nun die elastisch gestreuten Elektronen, dann hat man neben den aus den ungestreuten Elektronen bestehenden direkten Strahl auch abgelenkte Strahlen, die durch kohärent gestreute Elektronen zustande gekommen sind. Das Beugungsbild entsteht dadurch, daß alle unter dem gleichen Winkel austretenden abgelenkten Strahlen durch die Objektivlinse auf den selben Punkt in der hinteren Brennebene des Objektivs abgebildet werden. Der Beugungsvorgang wird in Abb. 3.1a schematisch dargestellt.

In der hinteren Brennebene der Objektivlinse werden die abgelenkten Strahlen für die Bilderzeugung durch eine Aperturblende selektiert (Abb. 3.1b). In der ersten Bildebene entsteht eine einstufige Vergrößerung der Probe. Dort befindet sich eine Feinbereichsbeugungsblende (*engl.* selected area diffraction=SAD) mit deren Hilfe man einen kleinen Bereich der Probe auswählen kann. Wichtig ist dabei, daß die Aperturblende um die optische Achse zentriert

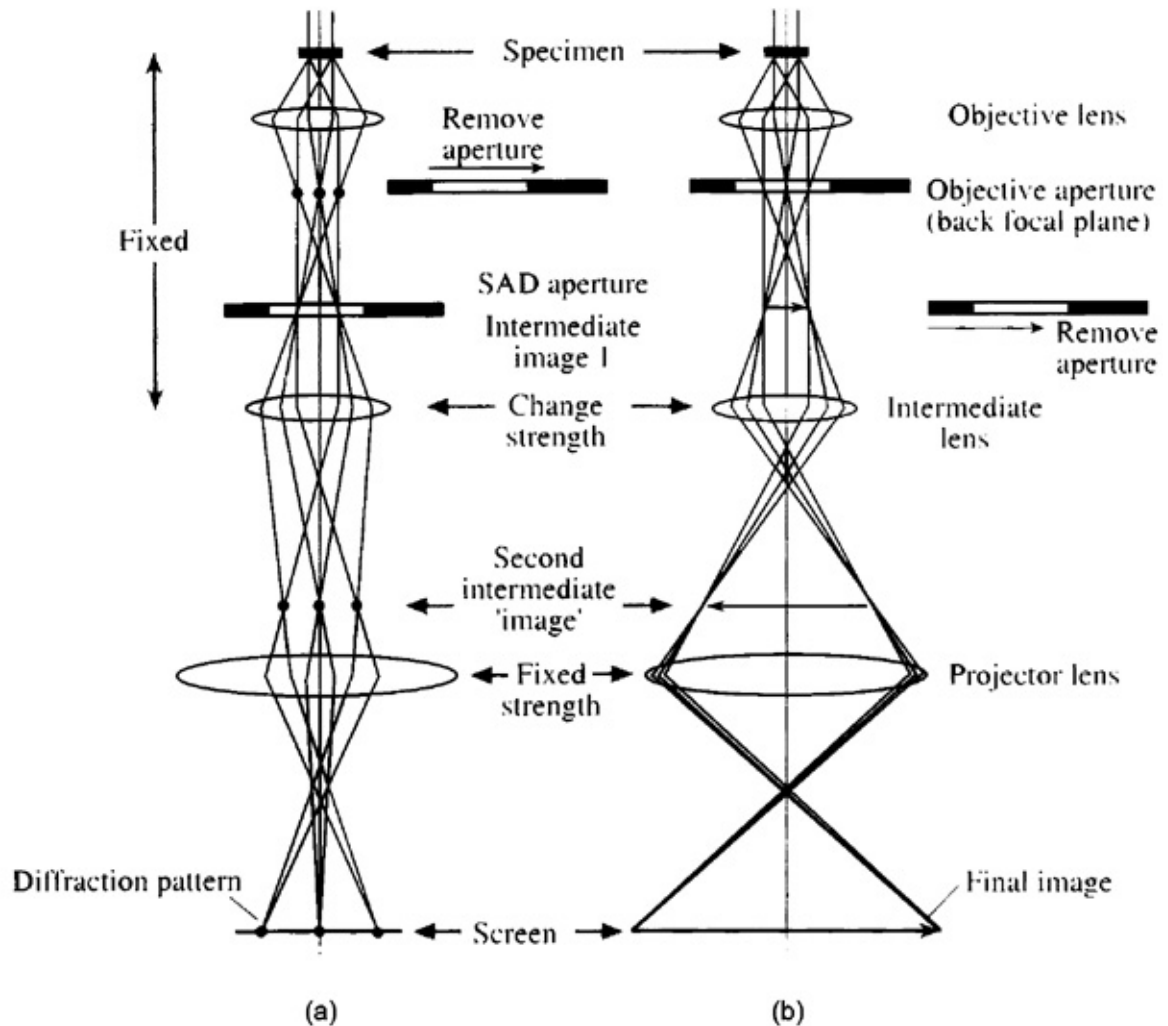


Abbildung 3.1: Schema eines Transmissionselektronenmikroskops: (a) Abbildung des Beugungsbildes, (b) Hellfeldabbildung des Objektes (aus [67]).

wird. Die Projektivlinse erzielt eine dreistufige Vergrößerung des Zwischenbildes bzw. eine zweistufige Vergrößerung des Beugungsbildes, das auf einem Leuchtschirm betrachtet werden kann. Die Bildaufnahme erfolgt sowohl auf Filmnegativen als auch elektronisch mit Hilfe einer Videokamera. Das letztgenannte Verfahren erlaubt es, den Bildkontrast nachträglich durch digitale Filterung zu erhöhen. Die gesamte Anordnung befindet sich unter Hochvakuum, um die Streuung der Elektronen an Luftmolekülen und elektrische Überschlüsse zu vermeiden.

3.3 Der Aspekt der Elektronenbeugung

Bei der Elektronenbeugung handelt es sich um elastische kohärente Streuung. Kohärent heißt dabei, daß die einlaufende Elektronenwelle und die nach dem Streuprozess auslaufende interferenzfähig sind. Die Streuung der Elektronen erfolgt sowohl an den Atomkernen als auch an den Elektronen der Atomhülle und ist damit um Größenordnungen intensiver als die Streuung von Röntgenstrahlen. Aufgrund dessen können die im Elektronenmikroskop direkt beobachteten Beugungsphänomene mit Belichtungszeiten von nur Sekunden aufgenommen werden.

Bei der elastischen Streuung am Festkörper bleiben Energie und Impuls nach dem Streuprozess erhalten. Dabei wird eine ebene Welle mit einer scharf definierten Energie betrachtet, die in z -Richtung fortschreitet. Da die Energie und somit der Impuls p_z scharf definiert sind, hat die einlaufende Welle infolge der Unschärfe-Relation in z -Richtung eine sehr große Ausdehnung (Abb. 3.2). Demzufolge ist der Streuvorgang für eine gewisse Zeit praktisch stationär. Somit kann man den zeitabhängigen Faktor weglassen und es gilt für die einlaufende ebene Welle

$$\psi_i = Ae^{2\pi i \vec{k}_0 \cdot \vec{r}} = Ae^{2\pi i k_0 \cdot z}, \quad \text{mit } k_0 = 1/\lambda \quad (3.1)$$

Trifft eine durch Gl. (3.1) beschriebene ebene Welle auf ein Streupotential, dann gehen von diesem sekundäre Wellen aus, die sich nach dem Huygensschen Prinzip kugelförmig ausbreiten. Die Amplitude der auslaufenden Kugelwelle hängt vom Streuwinkel θ ab. Daher schreibt man für die Kugelwelle einen Amplitudenfaktor $f(\theta)^I$. Somit ist die auslaufende Kugelwelle gegeben durch

$$\psi_{sc} = Af(\theta) \frac{e^{2\pi i k r}}{r} \quad (3.2)$$

Die totale Wellenfunktion für den stationären Streuprozess ist gegeben durch die Summe von einfallender ebener Welle und auslaufender Kugelwelle. Konstruktive Interferenz zwischen der einfallenden ebenen Welle und der gestreuten Kugelwelle beobachtet man nur entlang der gemeinsamen Tangente, die in der Abb. 3.2 mit einer dicken Linie gezeichnet ist.

Anstatt der Streuung an einem einzigen Streuzentrum betrachtet man jetzt die Streuung einer ebenen Welle an Streuzentren, die sich an den Punkten eines Translationsgitters befinden. Dann erhält man in diesem Fall als Bedingung für konstruktive Interferenz

$$\Delta \vec{k} = (\vec{k}_0 - \vec{k}) = 2\pi \vec{n}, \quad n \in \mathbb{Z} \quad (3.3)$$

In diesem Fall ist der Streuvektor gleich dem reziproken Gittervektor $\Delta \vec{k} = \vec{g}$. Die Menge aller reziproken Gittervektoren $\vec{g} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ bildet das reziproke Gitter. Gl. (3.3) ist der Bragg'schen

^IDer Amplitudenfaktor $f(\theta)$ wird bei der Streuung an einer "Einatom-Struktur" als Atomformfaktor bezeichnet.

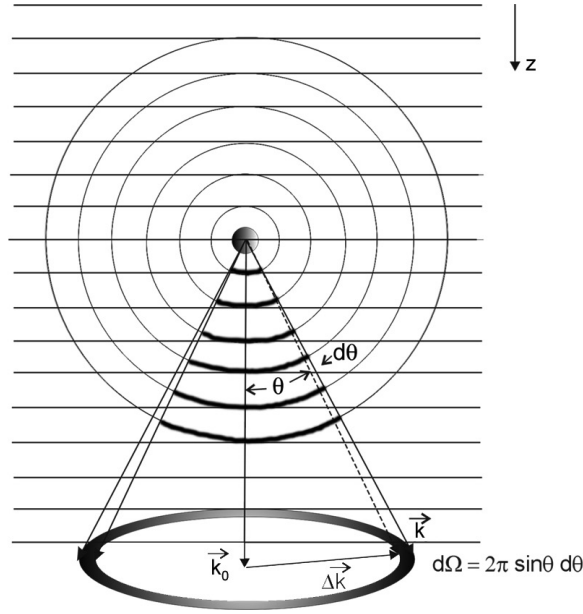


Abbildung 3.2: Beugung einer ebenen Welle an einem Streuzentrum. Die Bereiche, bei denen einfallende und auslaufende Welle mit gleicher Phase schwingen, sind dunkel gezeichnet.

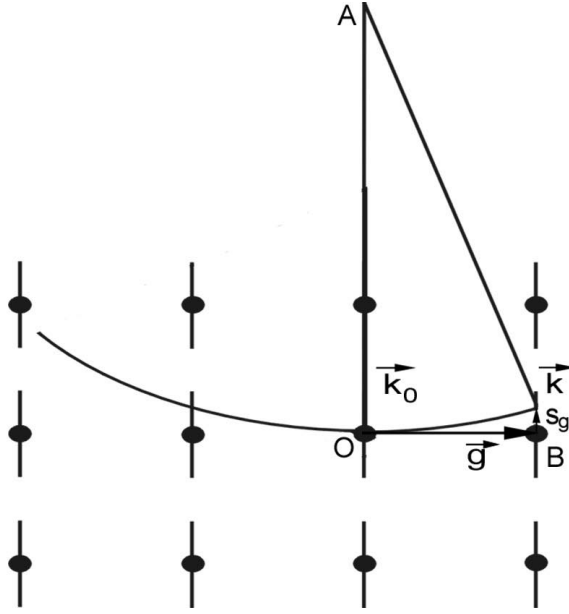
Bedingung für konstruktive Interferenz äquivalent. Dabei gilt für die Streuung ebener Wellen an den Netzebenen des Translationsgitters unter Erfüllung der Spiegelbedingung

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad \lambda = 1/|\vec{k}_0| = 1/|\vec{k}|, \quad \theta = 90^\circ - \angle(\vec{k}_0, \vec{k}) \quad (3.4)$$

Die Beugungsbedingung $\Delta \vec{k} = \vec{g}$ ist näherungsweise erfüllt. In der Wirklichkeit beobachtet man auch Beugungsreflexe, wenn die Bragg'sche Bedingung nicht exakt erfüllt ist. Die Differenz $\vec{s}_g = \vec{k} - \vec{k}_0 - \vec{g}$ wird Anregungsfehler genannt und stellt ein Maß dafür dar, wie groß die Abweichung von der Bragg'schen Bedingung ist. Wie dieser neue Parameter entsteht, kann man am anschaulichsten sehen, wenn man die sogenannte Ewald-Konstruktion einführt. Abb. 3.3 zeigt einen Schnitt durch das reziproke Gitter. Konstruktive Interferenz tritt dann auf, wenn die Ewald-Kugel mit Radius $|\vec{k}_0|$ einen reziproken Gitterpunkt schneidet. Wegen der geringen Größe der beugenden Bereiche erhält man bei der Elektronenbeugung bereits einen Reflex, wenn die Ewald-Kugel in der Nähe eines reziproken Gitterpunktes verläuft. Somit gilt für die Intensität des Beugungsreflexes [68]

$$I_g = \psi_g \psi_g^* = |\psi_g|^2 = \frac{\pi^2 \sin^2(\pi t s_g)}{\xi_g^2 (\pi s_g)^2}, \quad \text{mit } \xi_g = \frac{\pi V}{\lambda F(\theta)} \quad (3.5)$$

Dabei ist ξ_g die Extinktionslänge, t die Dicke der untersuchten Probe und s_g der Anregungsfehler. Wenn die Bragg'sche Bedingung exakt erfüllt ist ($s_g = 0$), dann erhält man aus Gl. (3.5) für die Intensität des Beugungsreflexes $I_g = \pi^2 t^2 / \xi_g^2$; die Intensität I_g nimmt mit dem Quadrat der Dicke zu. In diesem Fall handelt es sich um einen stark angeregten

Abbildung 3.3: Ewald-Konstruktion zur Erläuterung des Anregungsfehlers \vec{s}_g

Beugungsreflex und man spricht von dynamischen Anregungsbedingungen. Ist dagegen der Anregungsfehler $s_g \neq 0$, dann ist die Braggsche Bedingung nicht mehr erfüllt. Dies hat zur Folge, daß die Intensität I_g mit zunehmender Dicke t oszilliert und Maxima bei $1/\xi_g^2 s_g^2$ erreicht. Ist der Anregungsfehler $s_g \gg 1/\xi_g$, dann ist die Intensität $I_g \ll 1$. Es handelt sich dabei um einen schwachen angeregten Reflex und man spricht in solchen Fällen von kinematischen Anregungsbedingungen.

Wegen der kleinen Wellenlänge des Elektronenstrahls^{II} ist die Krümmung der Ewald-Kugel sehr klein bzw. der Radius $|k_0| = 1/\lambda$ sehr groß. Somit kann die Kugeloberfläche praktisch als eine Ebene senkrecht zum Primärstrahl dargestellt werden. Ist der einfallende Wellenvektor \vec{k}_0 parallel zu einer indizierten Richtung, dann liegen viele reziproke Gittervektoren \vec{g} in der Nähe dieser Ebene und man erhält ein unverzerrtes Bild aus vielen Beugungsreflexen.

3.3.1 Konvergente Elektronenbeugung

Die konvergente Elektronenbeugung (*engl.* convergent-beam electron diffraction =CBED) hat sich als eine wirksame Methode zur Bestimmung von Raumgruppen etabliert [69], [70]. Neben der Symmetriecharakterisierung von Kristallen kann man mit Hilfe dieser Methode auch die Dicke des untersuchten Probenbereiches bestimmen. Während bei der Feinbereichsbeugung (SAD) der einfallende Elektronenstrahl parallel ist und dessen Durchmesser zwischen 1-10 μm variiert, ist bei der CBED-Methode der Elektronenstrahl konvergent und sein

^{II}Bei der vorliegenden Arbeit wurde vorwiegend bei einer Beschleunigungsspannung von $U_B=200$ kV mikroskopiert. Dies entspricht einer Wellenlänge von $\lambda \approx 0.0025$ nm.

Durchmesser beträgt zwischen 10-100 nm. Aufgrund des kleinen Durchmessers des konvergenten Elektronenstrahls ist es nun möglich Beugungsintensitäten aus sehr kleinen Bereichen der untersuchten Probe zu bekommen, die keine strukturellen Defekte wie Stapelfehler oder Versetzungen aufweisen.

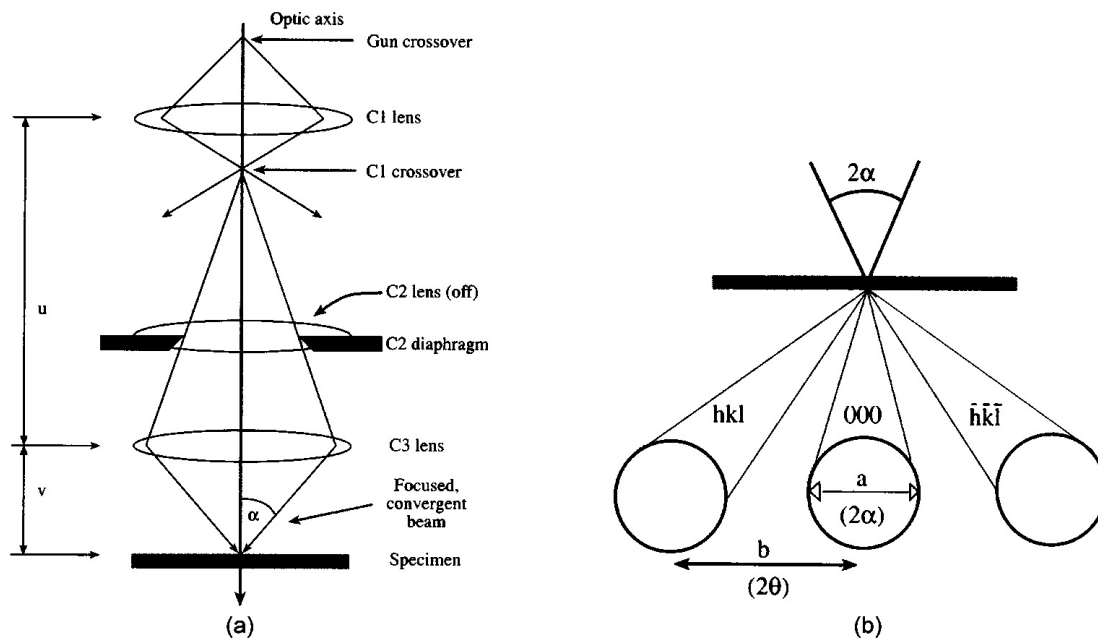


Abbildung 3.4: Schematische Zeichnung zur Entstehung der konvergenten Beugung: (a) Die drei Kondensorlinsen, (b) Veranschaulichung der Beziehung zwischen dem Konvergenzwinkel 2α und der Breite a der Beugungsscheibe (aus [67]).

Die konvergente Beugung ermöglicht eine eindeutige Symmetriestimmung von allen 230 Raumgruppen. Eine Symmetriestimmung durch Röntgen- oder Neutronenbeugung ist nicht trivial. Es ist z.B. schwierig nicht-zentrosymmetrische Strukturen durch Röntgen- oder Neutronenbeugung eindeutig zu bestimmen. Solche Strukturen können aber mittels konvergenter Beugung leicht beobachtet werden aufgrund der starken dynamischen Effekte bei der Elektronenstreuung. Nachdem man die Symmetrie der Punktgruppe und den Gittertyp charakterisiert hat, überprüft man als nächstes welche Raumgruppen in Frage kommen könnten. Die wahre Raumgruppe läßt sich dann durch Auslöschungsregeln, die die Beugungsreflexe zeigen, ermitteln. In der Praxis werden Beugungsbilder entlang aller prominenten Zonen des Kristallsystems aufgenommen. Dadurch hat man einen genaueren Überblick über die Symmetrie der Punktgruppe, so daß man schneller zur richtigen Raumgruppe kommt.

Die Entstehung der konvergenten Beugung kann anhand der Abb. 3.4a veranschaulicht werden. Die Hauptkomponenten sind drei Kondensorlinsen mit deren Hilfe man den Durchmesser des Elektronenstrahles praktisch bis 10 nm reduzieren kann. Somit hat man einen konver-

genten Strahl, dessen Durchmesser durch den Konvergenzwinkel 2α charakterisiert ist. Der Konvergenzwinkel ist direkt proportional zur Breite der Beugungsscheibe a . Kennt man den Bragg'schen Winkel für eine bestimmte Beugungsscheibe (hkl), dann ist der Konvergenzwinkel 2α gegeben durch [67]

$$2\alpha = 2\theta \frac{a}{b} \quad (3.6)$$

Dabei ist b der Abstand zwischen den (000) und (hkl)-Beugungsscheiben (Abb. 3.4b). Bei zunehmendem Konvergenzwinkel kommt es zur Überlappung von Beugungsscheiben, so daß sie nicht mehr voneinander zu unterscheiden sind. Sie bilden im Beugungsbild sogenannte Kossel-Muster. Bei der konvergenten Beugung ist es wichtig die Beugungsbilder bei niedriger Kamerakonstante ($L < 500$ mm) aufzunehmen, da man in diesem Fall die Symmetrie der sichtbaren höheren Laue-Zonen erkennen kann.

3.4 Analytische Elektronenmikroskopie

Bei den hochaufgelösten Aufnahmen ist es wichtig einen hinreichenden Bildkontrast zu erzielen. Ausschlaggebend für die Kontrastentstehung ist die konstruktive Interferenz des Primärstrahls mit den gestreuten Elektronen. Das Resultat einer solchen Interferenz ist der sogenannte Phasenkontrast, der hauptsächlich von den elastisch gestreuten Elektronen herrührt. Elastische Streuprozesse finden an den Atomkernen statt, während die an den Elektronen der Atomhülle gestreuten Strahlelektronen einen merklichen Energieverlust erfahren. Diese inelastisch gestreuten Strahlelektronen bewirken in der hinteren Brennebene der Objektivlinse einen diffusen Streuuntergrund, der sowohl den Phasenkontrast als auch die Auflösung verringert. Durch das Einbringen der Kontrastblende^{III} sorgt man dafür, die in größere Winkel inelastisch gestreuten Elektronen von der Bildebene fernzuhalten. Somit wird der diffuse Streuuntergrund weitgehend eliminiert bzw. der Bildkontrast verbessert. Inelastische Streuvorgänge sind für die analytische Mikroskopie von Interesse, denn dabei werden nicht nur kollektive Schwingungen des Elektronengases (Plasmonen)^{IV} angeregt sondern auch einzelne Festkörperelektronen (Ionisation, Interbandübergänge). Neben der Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) gehört zur analytischen Mikroskopie auch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), die durch Detektion der charakteristischen Röntgenstrahlung eine direkte Bestimmung der Elementzusammensetzung der untersuchten Probe ermöglicht.

^{III} Dazu betrachte man Abb. 3.1b in Abschnitt 3.2.

^{IV} Bei der Anregung von kollektiven Zuständen werden neben den Plasmonen auch Phononen emittiert. Da die Phononenenergie im meV-Bereich liegt, ist ein Nachweis von Phononenverlusten aufgrund der begrenzten Energieauflösung nicht möglich.

3.4.1 Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Der durch den Elektronenbeschuß angeregte Festkörper geht unter Emission von Röntgenstrahlung in den Grundzustand über. Zu der kontinuierlichen Energieverteilung des Bremspektrums überlagert sich die charakteristische Röntgenstrahlung. Dabei ist die charakteristische Röntgenstrahlung elementspezifisch, denn die Wellenlänge λ der charakteristischen Linien ist nach dem Moseley'schen Gesetz [71]

$$\lambda = \frac{B}{(Z - C)^2}, \quad B, C = \text{const} \quad (3.7)$$

umgekehrt proportional zum Quadrat der Ordnungszahl Z . Deshalb kann das charakteristische Röntgenspektrum zur Elementanalyse bzw. zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Probe herangezogen werden. Dabei gilt für die Wellenlänge λ und für die Energie der emittierten Röntgenquanten

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda[nm] = \frac{hc}{E} = \frac{1.239}{E[\text{keV}]} \quad (3.8)$$

Daher basiert die Röntgenspektroskopie entweder auf der Messung der Wellenlänge λ der Strahlung oder auf der Messung der Energie E der emittierten Röntgenquanten. Das Elektronenmikroskop, mit dem bei der vorliegenden Arbeit vorwiegend experimentiert wurde, ist mit einer EDX-Analytik mit HP-Ge-Detektor der Firma Noran-Instruments ausgestattet. Es war daher möglich, neben der hochauflösenden Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung auch lokal Element-Analysen an den quasikristallinen und kristallinen Proben durchzuführen.

Dabei werden in einem reinen Ge-Kristall durch die einfallende Röntgenstrahlung Elektronen-Loch-Paare erzeugt, wobei beim Ge-Kristalldetektor ≈ 2.9 eV zur Erzeugung eines Paares benötigt werden^V. Unter der Wirkung des elektrischen Feldes driften die Elektron-Loch-Paare zu den Elektroden und liefern einen Impuls, dessen Höhe proportional zur Energie des registrierten Röntgenquants ist. Nachdem das Signal durch einen Feldeffekt-Transistor (FET) verstärkt wird, wird es dann an einem ADC digitalisiert. Schließlich wird das Signal einem Vielkanalanalysator (MCA) zugeführt, wo es entsprechend seiner Impulshöhe den zugehörigen Kanälen zur Speicherung zugeleitet wird. Wichtig ist dabei, daß der Kristalldetektor durch flüssigen Stickstoff immer gekühlt bleibt, um die thermische Anregung möglichst gering zu halten.

3.4.2 Abbildende Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (GIF)

Bei den inelastischen Streuprozessen werden Atome einer dünnen Probe durch einfallende Elektronen ionisiert, indem Innerschalen-Elektronen aus der Atomhülle herausgeschlagen

^VBei einem mit Li gedrifteter Si-Kristalldetektor beträgt die entsprechende Aktivierungsenergie zur Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares ≈ 3.8 eV. Somit ist nicht nur die Energieauflösung als auch das Signal zum Rauschen Verhältnis schlechter im Vergleich zum reinen Ge-Kristalldetektor.

werden. Somit erleiden die einfallenden Elektronen charakteristische Energieverluste, die Aufschluß über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe geben. Durch ein in das Mikroskop eingebautes Energiespektrometer ist es möglich, Abbildungen sowohl von den elastisch gestreuten als auch von den inelastisch gestreuten Elektronen zu erzeugen. Die Energieverlust-Elektronenanalyse wurde durch ein abbildendes Energiefilter der Firma Gatan (**Gatan Image Filter= GIF**) durchgeführt [72], [73]. Dabei handelt es sich um eine Variation des Magnetprismaspektrometers, das unter einer Öffnung im Bildschirm angeordnet ist. Die in das Spektrometer einkommenden Elektronen werden je nach Energieverlust durch das Magnetfeld unterschiedlich abgelenkt. Inelastisch gestreute Elektronen, die den größten Energieverlust erfahren haben, werden am stärksten abgelenkt. Somit entsteht in der Dispersionsebene ein Energieverlustspektrum, das durch ein Linsensystem vergrößert und auf einen CCD-Detektor projiziert wird (Abb. 3.5).

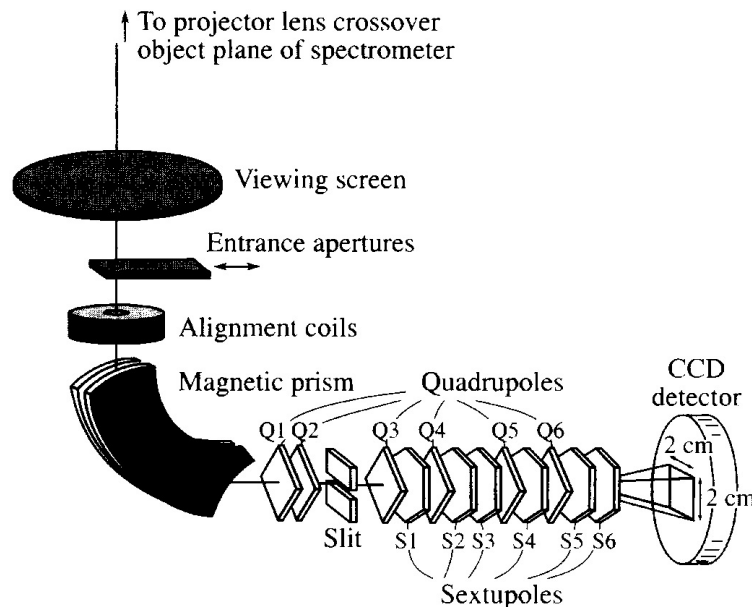


Abbildung 3.5: Das abbildende Energiefilter der Firma GATAN (aus [67]).

Eine höhere Dispersion des Verlustspektrums kann entweder durch eine Verringerung der Beschleunigungsspannung U_B oder durch die ersten zwei Quadrupollinsen (Q1,Q2) realisiert werden (Spektrum-Mode). Nach den zwei Quadrupollinsen befindet sich ein energiewählender Spalt, der eine Ausfilterung eines bestimmten Bereiches des Verlustspektrums ermöglicht. Damit läßt sich nach dem Untergrundabzug die für ein Element spezifische Ionisationskante selektieren, so daß die übriggebliebene Helligkeit im Nettobild einem direkten Maß für die Konzentration des entsprechenden Elements darstellt. Die 2-dimensionale orts aufgelöste Elementverteilung wird durch die nach dem Spalt vier Quadrupollinsen möglichst dispersionsfrei auf dem CCD-Detektor abgebildet (Image-Mode).

3.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Bei der Röntgenpulverdiffraktometrie wird die Probe in einem Mörser pulverisiert. Da die Kristallite in einem feinen Pulverpräparat statistisch verteilt sind bzw. eine zufällige Orientierung aufweisen, liegt eine große Zahl von Kristallen so, daß sie für irgendwelche Netzebenen hkl die Bragg'sche Beugungsbedingung erfüllen. Dies erlaubt Aussagen sowohl über die Identifikation als auch über die strukturelle Charakterisierung der auftretenden Phasen.

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden an einem STOE STADI-P Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Die Röntgenröhre wurde mit 40 kV Beschleunigungsspannung betrieben. Untersucht wurde vorwiegend der Winkelbereich von $2\theta = 5^\circ \dots 110^\circ$. Die Registrierung der abgebeugten Röntgenstrahlung erfolgte durch einen ortsempfindlichen Detektor.

Bei einer Pulveraufnahme werden die Reflexe gegen den Beugungswinkel 2θ aufgetragen. Dabei kommt es häufig zur Überlappung von Reflexen, so daß eine Zuordnung der integrierten Intensitäten zu einzelnen Bragg-Reflexen schwierig ist. Eine individuelle Intensitätsmessung bzw. eine Separierung der Reflexintensitäten wird durch die Rietveld-Methode ermöglicht [74], [75], [76]. Bei der Rietveld-Methode werden an einem Strukturmodell "least square" Verfeinerungen durchgeführt, bis die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und anhand des Strukturmodelles berechneten Pulverdiffraktogrammen erreicht ist. Die Rietveld-Verfeinerung erfolgte mit dem Programm FULLPROF [77]. Der Profilübereinstimmungsfaktor R_p bzw. der gewichtete Profilübereinstimmungsfaktor sind in FULLPROF gegeben durch

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}}, \quad \text{bzw.} \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2}} \quad (3.9)$$

wobei y_{oi} und y_{ci} die gemessenen bzw. die berechneten Intensitäten am Messpunkt i des Profils sind. Die Gewichtung der Messpunkte ist durch w_i gegeben. Der theoretische minimale Wert für den gewichteten Profilübereinstimmungsfaktor R_{wp} wird als Erwartungswert R_{exp} bezeichnet

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_{oi})^2}} \quad (3.10)$$

N , P und C sind die Anzahl der Messpunkte, der verfeinerten Parameter und der angewendeten Constraints. Ein weiteres Kriterium für die Güte der Anpassung ist der Übereinstimmungsfaktor χ^2 (engl. goodness of fit).

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{(N - P + C)}} \quad (3.11)$$

Bei der Berechnung der R -Werte wird der Untergrund einbezogen, so daß sich ein genaueres Bild der Gesamtübereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten

ergibt. Der Untergrundverlauf wurde meistens durch eine tabellarische Angabe von Untergrundintensitäten berücksichtigt. Man hat auch die Möglichkeit den Untergrund mittels eines Polynoms fünften Grades zu verfeinern.

Kapitel 4

Strukturelle Charakterisierung von kristallinen Phasen im System Zn-Mg-(Y,Er)

Bei der Synthese der ikosaedrischen Phase im System Zn-Mg-Y bzw. Zn-Mg-Er entstehen auch kristalline Phasen, deren Strukturbestimmung bei der Entwicklung von Strukturmodellen der ikosaedrischen Phase hilfreich sein kann. Deswegen wurden drei kristalline Begleitphasen durch HRTEM- sowie Röntgenuntersuchungen strukturell charakterisiert. Die erste kristalline Phase ("A-Phase") wurde bei der Untersuchung des Phasendiagramms der ikosaedrischen Phase im System Zn-Mg-Y gefunden und hat eine hexagonale Struktur. Während sich die A-Phase nicht als Approximant bezeichnen läßt, handelt es sich bei der zweiten kristallinen Phase, die im System Zn-Mg-Er auftritt, um einen kubischen Approximanten. Die kubische Phase, die im folgenden als "R-Phase" bezeichnet wird, ist metastabil. Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß die R-Phase sich zu einer rhomboedrischen Phase ordnet. Die rhomboedrische Phase mit der Arbeitsbezeichnung "M-Phase" kann als Überstruktur der kubischen Phase angesehen werden, wie in den nächsten Abschnitten gezeigt wird. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchung der obengenannten drei kristallinen Phasen, die in diesem Kapitel dargelegt sind, sind bereits veröffentlicht worden [78], [79], [80].

4.1 Die hexagonale A-Phase

Die A-Phase wurde bei der Untersuchung des Phasendiagramms bzw. bei der Bestimmung des primären Kristallisationfeldes der ikosaedrischen Phase in Zn-Mg-Y von Langsdorf gefunden [81], [82]. Dabei wurden Proben aus den reinen Metallen eingewogen und in einen Tantal-Tiegel gebracht. Um Zn- und Mg-Verdampfung während der differentiellen thermischen Analyse (DTA) zu vermeiden, wurden die Proben unter Ar-Atmosphäre eingeschmolzen. Nach dem ersten Aufheizen bei 800 °C entsteht nach 30 min eine homogene Schmelze.

Danach wurde nach einer Abkühl- bzw. Aufheizrate von 10 K/min, das Erstarrungs- bzw. Aufschmelzverhalten analysiert. Dadurch war es möglich gute DTA-Meßsignale zu bekommen. Abb. 4.1 zeigt ein solches DTA-Signal für die Erstarrung einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ [82].

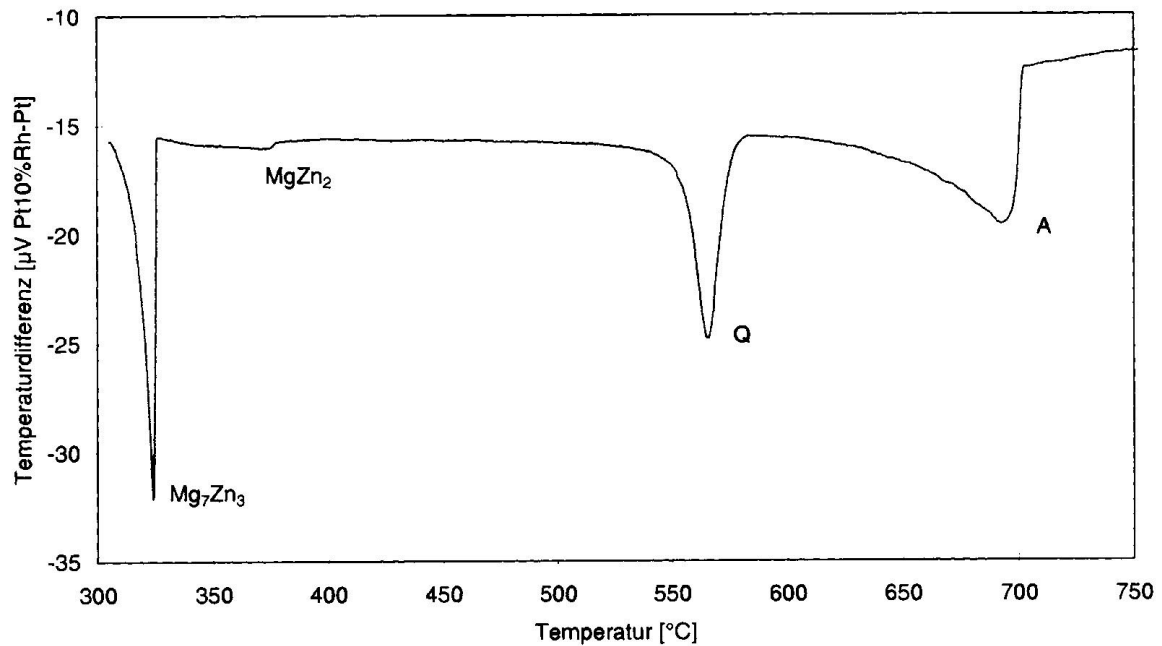


Abbildung 4.1: DTA-Abkühlkurve einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$. Erstarrungssequenz: A-Phase \Rightarrow quasikristalline Phase $\Rightarrow \text{Zn}_2\text{Mg} \Rightarrow \text{Zn}_3\text{Mg}_7$ (aus [82]).

Die DTA-Abkühlkurve ist charakterisiert durch drei starke Signale bei 700 $^{\circ}\text{C}$, 590 $^{\circ}\text{C}$ und 325 $^{\circ}\text{C}$ sowie ein schwaches Signal bei etwa 380 $^{\circ}\text{C}$. Nach Beendigung der DTA-Untersuchung wurde der Ta-Tiegel in zwei Hälften geschnitten. Die eine Hälfte wurde für Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop mechanisch poliert. Die andere Hälfte wurde für transmissionselektronenmikroskopische sowie für röntgendiffraktometrische Untersuchungen vorbereitet. Ein rasterelektronenmikroskopisches Bild des Gefüges mit der Zusammensetzung $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ zeigt Abb. 4.2. Die helle Phase (A) ist die hexagonale A-Phase, die einen höheren Y-Gehalt als die hellgraue quasikristalline Phase (Q) enthält. In einer EDX-Untersuchung im Elektronenmikroskop wurde die Zusammensetzung der A-Phase zu $\text{Zn}_{64}\text{Mg}_{13}\text{Y}_{23}$ bestimmt. Die schwarze Phase entspricht dem Schmelzpeak der binären Mg-Zn-Phase, die einen höheren Mg-Anteil als die quasikristalline Phase (Q) aufweist.

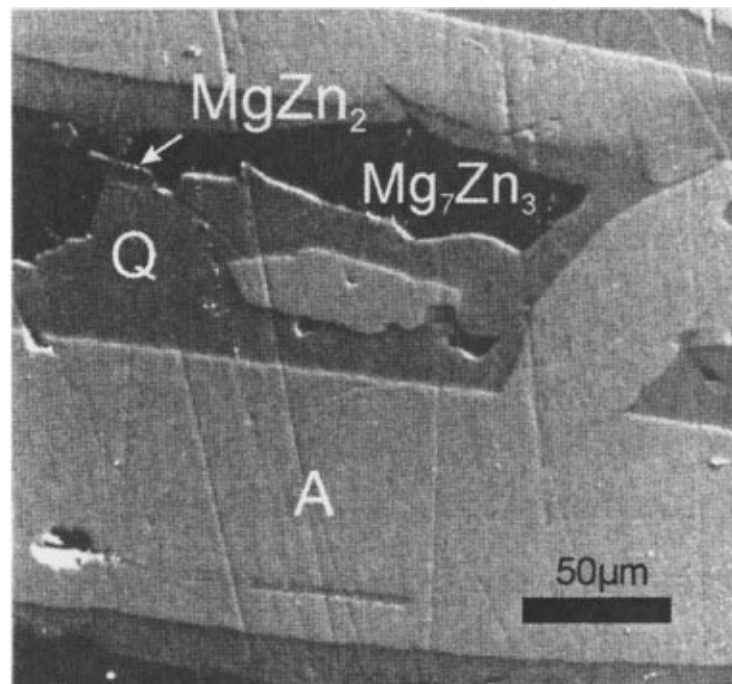


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopisches Bild der Zusammensetzung $Zn_{60}Mg_{30}Y_{10}$ (aus [82]).

4.1.1 Strukturuntersuchung der A-Phase

Die Metrik der hexagonalen Zelle mit Gitterparameter von $a=b=8.99 \text{ \AA}$ und $c=9.34 \text{ \AA}$ wurde durch Elektronenbeugung bestimmt. Gelegentlich sind in den Beugungsbildern sehr schwache Reflexe zu sehen, die zu einer Überstruktur mit einer Zelle $(210, -110, 001)$ führen. Die Überstruktur-Reflexe sind so schwach, daß sie sich im Röntgendiffraktogramm nicht nachweisen lassen. Mit den Gitterparametern der kleinen hexagonalen Zelle konnten die zur A-Phase gehörenden Linien im Pulverdiffraktogramm indiziert werden. Die systematische Auslöschung der hhl -Reflexe mit $l = 2n + 1$ führten zu den Raumgruppen $P\bar{6}2c$, $P\bar{3}1c$, $P6_3mc$ und $P6_3/mmc$. Die hochaufgelöste Aufnahme entlang der $[001]$ -Zone in Abb. 4.3 zeigt eine 6-zählige Rotationssymmetrie. Daher scheidet die erste Raumgruppe $P\bar{6}2c$ aus, da sie das Symmetrieelement $\bar{6}$ enthält, das äquivalent zum Symmetrieelement $3/m$ ist. Deshalb bleiben als mögliche Kandidaten zur Symmetriebeschreibung der Struktur, die Raumgruppen $P\bar{3}1c$, $P6_3mc$ sowie $P6_3/mmc$. Ein grobes Strukturmodell wurde anhand des HRTEM-Bildkontrastes in Abb. 4.3 in der Raumgruppe mit der niedrigsten Symmetrie, d.h. in $P6_3mc$ formuliert. Es diente als Start-Parametersatz für die Rietveldverfeinerung des Diffraktogramms.

Nach einigen kleinen Änderungen am Startmodell hat die Verfeinerung nach ein Paar Zyklen konvergiert. Die Atompositionen des Modells sind charakteristisch für die Raumgruppe

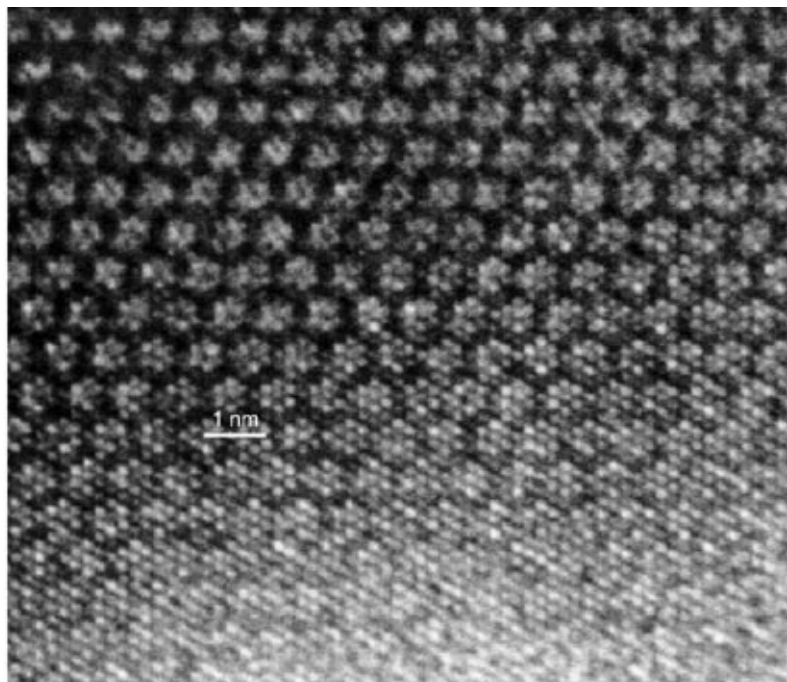


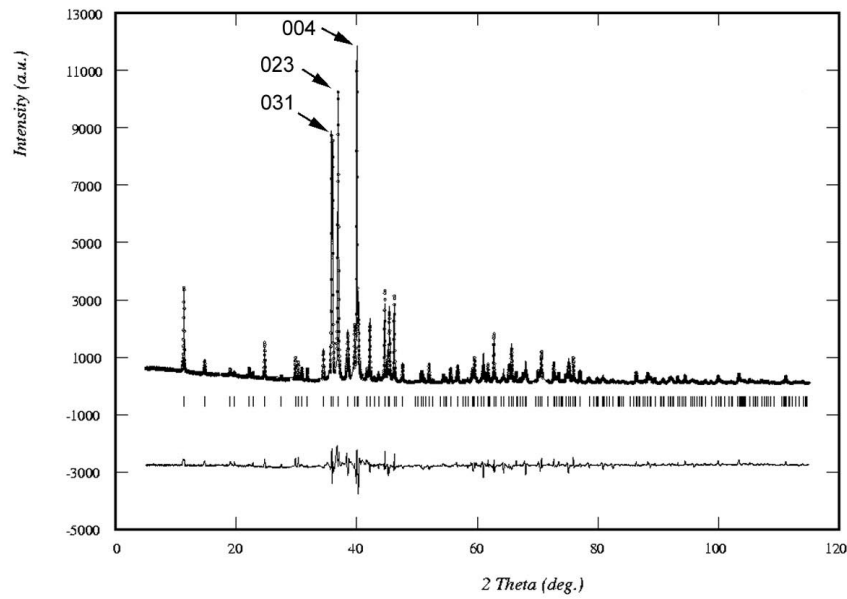
Abbildung 4.3: *Hochauflöste Aufnahme der A-Phase entlang der $[001]$ -Zone, anhand derer ein grobes Strukturmodell formuliert wurde.*

$P6_3/mmc$, die als wahre Raumgruppe der Struktur angesehen werden kann. Die Atomparameter des verfeinerten Modells sind in Tab. 4.1 gegeben. Der berechnete Intensitätsverlauf ist zusammen mit dem gemessenen Profil und der Differenz zwischen beiden in Abb. 4.4 dargestellt. Der Profilübereinstimmungsfaktor bzw. dessen gewichtetes Pendant sind $R_p=0.11$ bzw. $wR_p=0.15$. Nach Abschluß der Verfeinerung hat sich ergeben, daß die Struktur der A-Phase ähnlich zu den Strukturen $REZn_5$ bzw. $ThCd_5$ [83] ist. Eine Abweichung von den dort mitgeteilten Atomparametern äußert sich darin, daß $Zn(1)$ nicht auf der Position $2a$ $(0,0,0)$ sondern auf der Position $2b$ $(0,0,3/4)$ sitzt. Dies hat zur Folge, daß von den 36 Atomen in der Elementarzelle nicht 26, sondern 30 ikosaedrisch koordiniert sind. Die interatomaren Abstände zwischen benachbarten Atomen sind in Tab. 4.2 gegeben.

Die strukturelle Verwandtschaft der hexagonalen Phase zu ikosaedrischen Phasen äußert sich in der Häufung von Linien mit hoher Intensität bei $35^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$. In diesem Winkelbereich liegen auch die starken Linien der ikosaedrischen Phasen. Die zugehörigen Reflexe sind 004, 023 und 031. Diese drei intensiven Reflexe zusammen mit sieben weiteren symmetrieäquivalenten Reflexen liegen in der Zone $[100]$. Abb. 4.5 zeigt eine Elektronenbeugungsaufnahme entlang dieser Zone. An der Elektronenbeugungsaufnahme sieht man ein dekadagonales Muster von starken Reflexen. Es handelt sich dabei um ein relativ regelmäßiges Zehneck, da der Winkel zwischen (004) -(023) bzw. (023) -(031) ist $\varphi_1[\angle(004 - 023)] = 38.6^\circ$

Raumgruppe	a[Å]	b[Å]	c[Å]	
$P6_3/mmc$	8.9921(2)	8.9921(2)	9.342(3)	
Atom	Wyckoff	x	y	z
Y(1)	$6h$	0.3977(3)	0.1988(3)	1/4
Zn(1)	$2b$	0.	0.	3/4
Zn(2)	$6h$	0.5688(4)	0.1377(4)	3/4
Zn(3)	$4f$	1/3	2/3	0.9942(5)
Zn(4)	$6g$	1/2	0.	1/2
Zn(5)	$12k$	0.3194(4)	0.1596(4)	0.9121(3)

Tabelle 4.1: Atomparameter der hexagonalen A-Phase.

Abbildung 4.4: Gemessenes und nach dem Rietveldverfahren berechnetes Diffraktogramm der hexagonalen A-Phase bei Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha_1$ Strahlung. Die Strichreihe gibt die Lage der Reflexe an.

bzw. $\varphi_2[\angle(023-031)] = 35.8^\circ$. Der Winkel zwischen den Reflexen $(031)-(03\bar{1})$ beträgt jedoch $\varphi_3[\angle(031-03\bar{1})] = 31.9^\circ$, während der Winkel für die 10-zählige Rotationssymmetrie, die dem Symmetrieelement $\bar{5}$ der ikosaedrischen Gruppe äquivalent ist, 36° beträgt.

Atom	CN	d_{min} [Å]	d_{max} [Å]
Y(1)	16	3.096	3.338
Zn(1)	8	2.909	3.298
Zn(2)	12	2.668	2.993
Zn(3)	12	2.612	3.126
Zn(4)	12	2.601	2.879
Zn(5)	12	2.779	3.015

Tabelle 4.2: Koordinationsnummer (CN) und interatomare Abstände (in Å) zwischen benachbarten Atomen in der A-Phase.

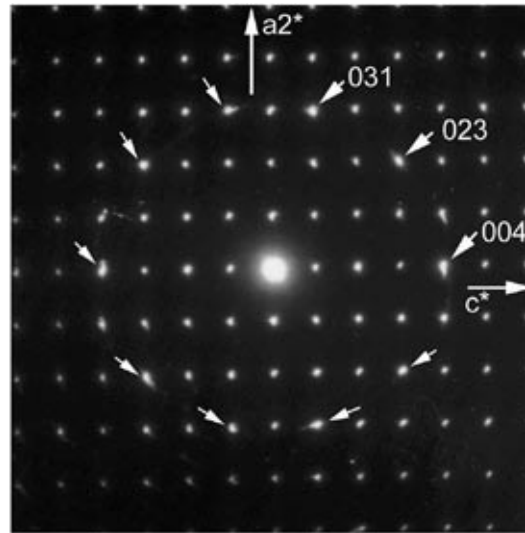


Abbildung 4.5: Elektronenbeugungsaufnahme entlang der $[100]$ -Zone. Zehn starke Reflexe bilden ein relativ regelmäßiges Zehneck.

4.1.2 Koordinationspolyeder zur Strukturbeschreibung

In der Struktur der A-Phase können ein Frank-Kasper Polyeder sowie vier symmetrieunabhängige irreguläre ikosaedrische Einheiten unterschieden werden. Das Frank-Kasper Polyeder, dessen Zentrum mit Y(1) besetzt ist und die Koordinationszahl 16 hat, erhielt seinen Namen, weil es Bestandteil der von Frank und Kasper beschriebenen tetraedrischen dicht gepackten Struktur ist [84]. Bei den tetraedrisch dicht gepackten Strukturen findet man

Tetraederlücken und triangulierte Koordinationspolyeder, an deren Ecken fünf oder sechs Dreiecke zusammentreffen. Die Polyeder, die diese Bedingung erfüllen, haben die Koordinationszahl 12, 14, 15, 16. Somit erfüllt auch das Ikosaeder mit seinen 12 Ecken diese Bedingung für tetraedrisch dicht gepackte Strukturen. An dieser Stelle sei erwähnt, daß sich der Unterschied der hier präsentierten Struktur der A-Phase zur Struktur von REZn_5 bzw. ThCd_5 in der Koordination des Y(1)-Atoms äußert. Bei der Struktur von REZn_5 bzw. ThCd_5 ist nämlich die Bildung des Frank-Kasper-Polyeders nicht mehr möglich, da in diesem Fall das Zn(1)-Atom nicht auf der Position $2b$ (0,0,3/4) sondern auf der Position $2a$ (0,0,0) sitzt. Die vier symmetrieunabhängigen Ikosaeder sowie das Frank-Kasper Polyeder, aus denen die Struktur der A-Phase aufgebaut werden kann, sind in Abb. 4.6 dargestellt.

Alle Zn-Atome mit Ausnahme von Zn(1) sind ikosaedrisch koordiniert. Das Ikosaeder um Zn(2) besteht aus zehn Zn- sowie aus zwei Y-Atomen, während die Ikosaeder um Zn(3) bzw. Zn(5) aus neun Zn- und drei Y-Atomen bestehen. Die ikosaedrische Koordination von Zn(4) bildet sich jedoch aus acht Zn- und vier Y-Atomen. Die Projektion der Struktur entlang der 6-zähligen Achse zeigt Abb. 4.7a. Daran erkennt man zwei symmetrieäquivalente spitzenverknüpfte Ikosaeder, deren Zentren mit Zn(3) besetzt sind. Die Zentren dieser Ikosaeder sind die Ecken eines weiteren Ikosaeders um das Zn(4)-Atom. Es handelt sich also um ein Aggregat aus sich durchdringenden ikosaedrischen Einheiten, wie man in Abb. 4.7b sehen kann.

4.1.3 Bildkontrastsimulation des Strukturmodelles

Da bei den HRTEM-Untersuchungen Atomgruppen aufgelöst werden, erfolgt die Zuordnung von atomarer Struktur und abgebildetem Bildkontrast durch die Bildkontrastsimulation eines vorgegeben Strukturmodelles. Dabei müssen die Abbildungsparameter wie Beschleunigungsspannung, Linsenfehler, Kristalldicke, Defokuswert usw. berücksichtigt werden. Die Bildkontrastsimulation basiert auf dem Multi-Slice-Algorithmus, der 1957 von Cowley und Moodie entwickelt wurde [85], [86].

Bei der Multi-Slice-Methode handelt es sich um eine mathematische Formulierung der dynamischen n -Strahl-Theorie für vorwärts gestreute Elektronen. Die untersuchte Probe wird als eine Serie von N Streuscheiben der Dicke $t = \Delta z$ betrachtet, an denen die einfallende Welle sich sukzessiv verändert. Jede Streuscheibe wirkt als Phasengitter auf die einfallende Welle, so daß die Wellenfunktion beim Durchgang durch die Streuscheibe eine Phasenänderung erleidet, die durch folgende Gleichung beschrieben wird

$$q_n = \exp(-i\sigma\varphi_n(x, y)\Delta z) \quad (4.1)$$

wobei das projizierte Potential $\varphi_n(x, y)$ innerhalb der Scheibe in Strahlrichtung gegeben ist durch

$$\varphi(x, y) = \int_{z_1}^{z_1+\Delta z} \varphi(x, y, z) dz \quad (4.2)$$

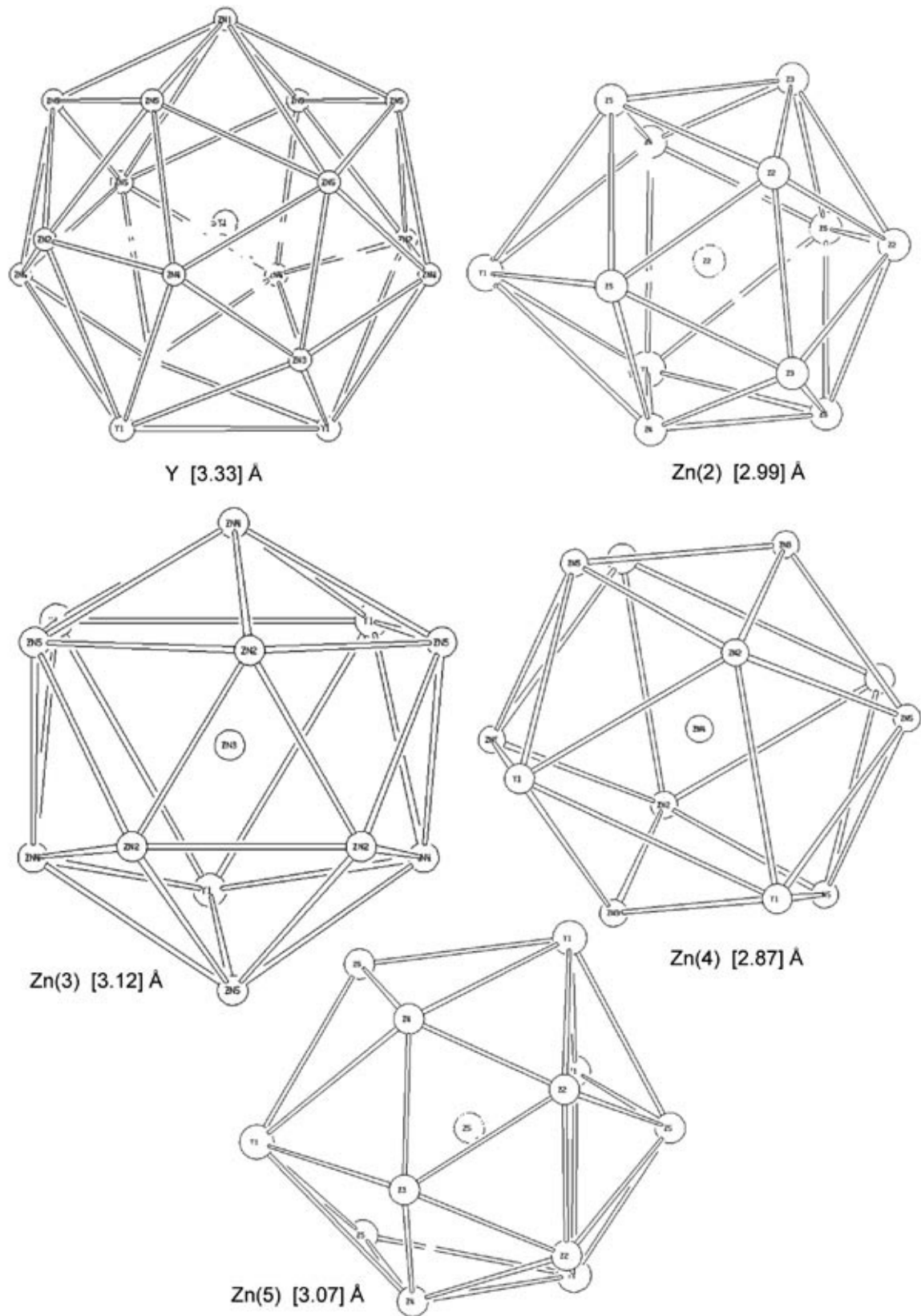


Abbildung 4.6: Koordinationspolyedertypen in der Struktur der A-Phase. Die Zahlen in Klammer geben den maximalen Abstand vom jeweiligen Zentralatom zu seinen Liganden an.

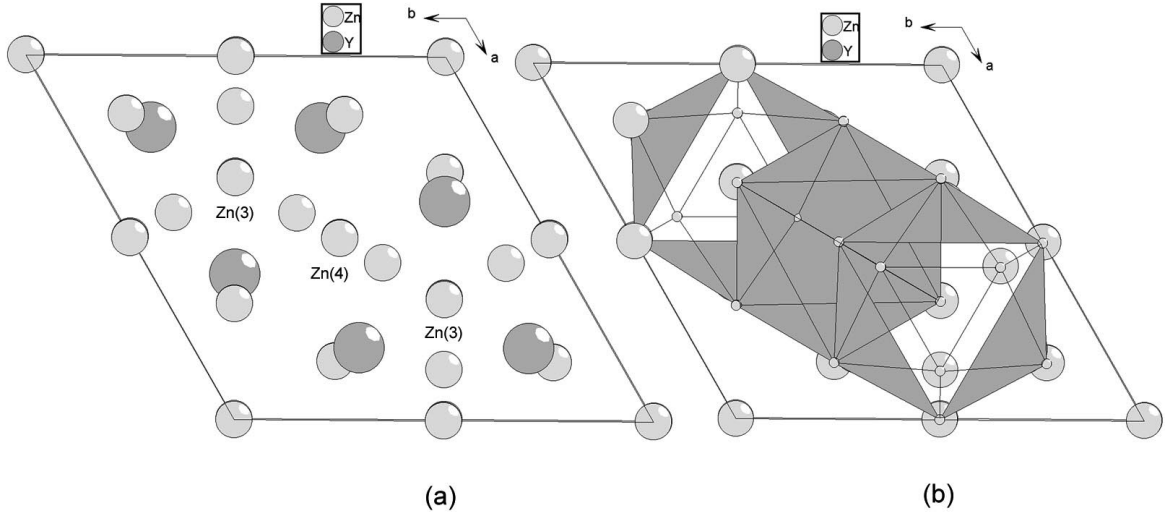


Abbildung 4.7: Projektion der Struktur entlang der $[001]$ -Zone: (a) ohne Bindungen, (b) nur die drei um Zn(3) und Zn(4) Ikosaeder sind durch Bindungen verbunden. Die Elementarzelle von $a=b=8.99$ [Å] ist gekennzeichnet.

Die Wechselwirkungskonstante σ in Gl. (4.1) ist unter Berücksichtigung der relativistischen Korrektur folgendermaßen definiert

$$\sigma = \frac{\pi}{U\lambda} \cdot \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \beta^2}}, \quad \text{mit } \beta = \frac{u}{c} \quad (4.3)$$

Die Fortpflanzung der Welle zwischen den Scheiben wird durch eine Faltung mit einer Fortpflanzungsfunktion $p_n(x, y)$ beschrieben. Für die Wellenfunktion $\psi(x, y)$ gilt nach dem Durchgang durch das $(n + 1)$ -te Scheibchen

$$\psi_{n+1}(x, y) = [\psi_n(x, y) \cdot q_n(x, y)] \star p_n(x, y) \quad (4.4)$$

Hierbei ist die Fortpflanzungsfunktion $p_n(x, y)$ gegeben durch

$$p_n(x, y) = \exp \left[\frac{ik(x^2 + y^2)}{2\Delta z} \right], \quad \text{mit } k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.5)$$

Die durch Gl. (4.4) beschriebenen Iterationsschritte ermöglichen nun eine genaue Berechnung des Beugungsbildes sowie der hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Abbildung. Besonders für hinreichend dünne Scheibchen ($\Delta z \rightarrow 0$, $N \rightarrow \infty$), bei denen numerische Fehler vernachlässigbar klein sind, ist die Genauigkeit der Multi-Slice-Methode sehr hoch.

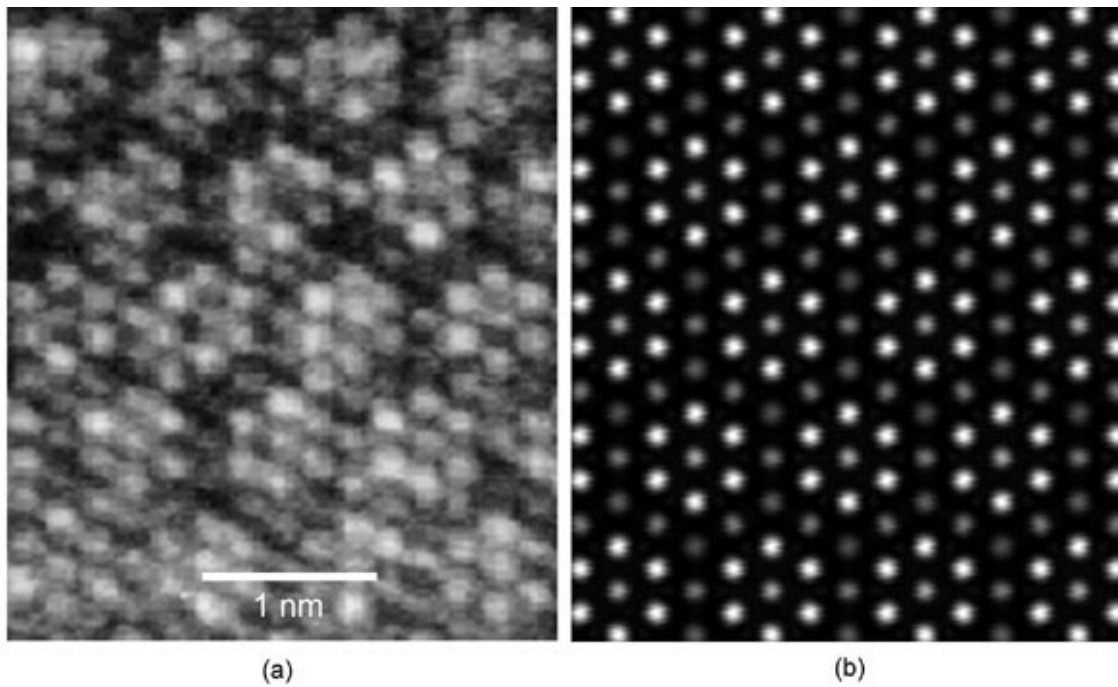


Abbildung 4.8: *Bildkontrastsimulation der A-Phase entlang der [001]-Zone: (a) Beobachteter Bildkontrast und (b) berechneter Bildkontrast.*

Die Bildkontrastsimulation der A-Phase erfolgte nun durch ein Programm-Paket, das auf der Basis des oben beschriebenen Multi-Slice-Algorithmus entwickelt wurde [87]. Abb. 4.8a zeigt das hochaufgelöste Bild der A-Phase entlang der [001]-Richtung, das in der Nähe des Scherzer-Defokus aufgenommen wurde. Das nach dem Strukturmodell simulierte Bild ist in Abb. 4.8b gezeigt. Der Defokus bzw. die Dicke des simulierten Bildes beträgt $\Delta f = -45$ nm bzw. $t = 12.16$ nm. Man sieht deutlich, daß beobachteter und simulierter Bildkontrast sehr gut übereinstimmen.

U_B [kV]	Cs [mm]	Div. [rad]	d_{\min} [nm]
200.000	0.500	0.001	0.14

Tabelle 4.3: *Gewählte Parameter zur Bildkontrastsimulation des Strukturmodelles.*

Bei der Berechnung des simulierten Bildes wurde darauf geachtet, daß die Scheibchen hinreichend dünn sind, um die numerischen Fehler vernachlässigbar klein zu halten. Die gewählten Parameter für die Simulation des Strukturmodelles sind in Tab. 4.3 aufgelistet. Dabei wurde mit 212 Strahlen berechnet.

Diskussion

An dieser Stelle sei erwähnt, daß in der Struktur der A-Phase keine großen ikosaedrischen Cluster, wie z.B. Bergman-Cluster gefunden wurden, wie in Abschn. 4.1.2 gezeigt wurde. Takakura et al. haben ebenfalls die Struktur einer hexagonalen Phase durch Ein-Kristall Röntgendiffraktometrie bestimmt [88]. Die chemische Zusammensetzung ($\text{Zn}_{65.22}\text{Mg}_{27.92}\text{Y}_{6.86}$) sowie die Gitterparameter ($a=14.579 \text{ \AA}$, $c=8.687 \text{ \AA}$) dieser Phase sind verschieden von der chemischen Zusammensetzung ($\text{Zn}_{64}\text{Mg}_{13}\text{Y}_{23}$) und den Gitterparametern ($a=8.992 \text{ \AA}$, $c=9.342 \text{ \AA}$) der A-Phase. Das gemeinsame ist, daß beide hexagonalen Phasen in der gleichen Raumgruppe kristallisieren. Die Autoren haben in der Struktur ebenfalls keine großen ikosaedrischen Cluster gefunden. Kurze Zeit später haben Abe und Tsai zum ersten Mal von einer reversiblen Phasentransformation zwischen der ikosaedrischen und der hexagonalen Phase im System Zn-Mg-Y berichtet [49]. Da die Struktur der hexagonalen Phase nicht durch große ikosaedrische Cluster charakterisiert ist, sondern durch kleine sich durchdringende ikosaedrische Einheiten ähnlich wie in der Struktur der A-Phase wurde daraus geschlossen, daß das Vorliegen großer ikosaedrischer Cluster kein essentieller Faktor für die Bildung der quasikristallinen Phase im System Zn-Mg-Y ist.

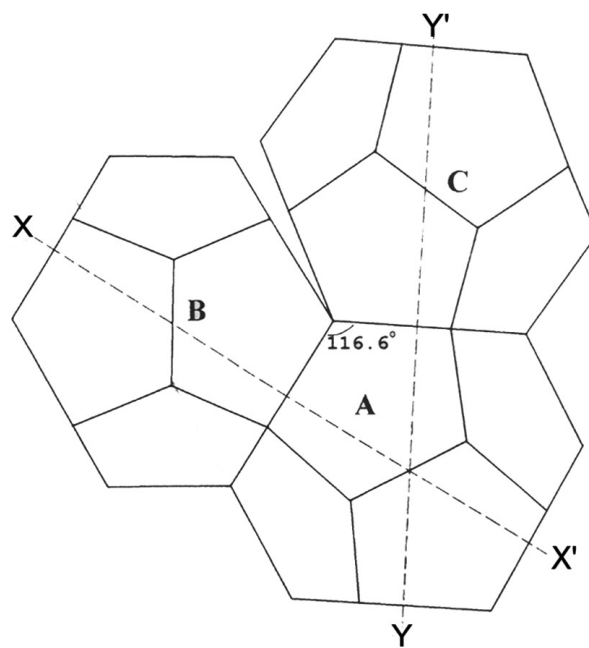


Abbildung 4.9: Projektion der Anordnung von drei Pentagondodekaedern nach der 2-zähligen Achse. Die hexagonale Symmetrie kommt durch eine kleine Winkeländerung von 116.6° auf 120° zustande (aus [89]).

Diese Schlußfolgerung wird nicht nur durch die Strukturuntersuchung der A-Phase unterstützt sondern auch durch die Strukturuntersuchung des kubischen Approximanten (R-

Phase), der im nächsten Abschnitt detailliert diskutiert wird. Die A-Phase kann aufgrund ihrer Raumgruppe ($P6_3/mmc$) sicherlich nicht als ein Approximant der ikosaedrischen Phase im System Zn-Mg-Y angesehen werden. Die Raumgruppe ($P6_3/mmc$) läßt sich nicht aus der ikosaedrischen Gruppe $m\overline{3}5$ ableiten. Nach dem Projektionsschema sind nur die Punktgruppen $m3$ (kubisch), mmm (orthorhombisch) sowie $\overline{3}m$ (rhomboedrisch) als Untergruppen der ikosaedrischen Gruppe erlaubt. Eine gewisse Beziehung zwischen der hexagonalen A-Phase zu der ikosaedrischen Phase, die sich durch die dekadonale Anordnung bestimmter Reflexe im Beugungsbild in Abb. 4.5 äußert, liegt an der Korrelation der 6-zähligen Achse mit der 2-zähligen Achse der ikosaedrischen Symmetrie, wie Singh et al. gezeigt haben [89]. Dies ist in Abb. 4.9 dargestellt. Daran erkennt man die Projektion nach der 2-zähligen Achse von drei Pentagondodekaedern (A, B und C), die so angeordnet sind, daß sie durch ihre pentagonalen Flächen miteinander verknüpft sind. Das Pentagondodekaeder A wird durch eine Drehung um 180° um die XX' -Achse in das B überführt. Die gleiche Symmetrieoperation um die YY' -Achse kann das Pentagondodekaeder A in das C transformieren. Die hexagonale Symmetrie entsteht nun dadurch, daß nach dieser doppelten Drehung eine Winkeländerung von 116.6° auf 120° erfolgt.

4.2 Die kubische R-Phase

Die R-Phase wurde zuerst in einer Probe mit einer mittleren chemischen Zusammensetzung von 60 at%Zn, 30 at% Mg und 10 at% Er beobachtet [78]. Zuerst wurde das Material in einem Al_2O_3 -Tiegel in einem Quarzrohr unter Argonatmosphäre auf $850^\circ C$ erhitzt. Es kann davon ausgegangen werden, daß das Erbium bei dieser Temperatur in der Zn-Mg-Schmelze komplett gelöst wurde. Nachdem die so erhaltene Schmelze innerhalb von 10 min von $850^\circ C$ auf $550^\circ C$ abgekühlt wurde, wurde sie dann bei dieser Temperatur 170h lang getempert. Abb. 4.10a zeigt ein Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe, die zwar vorwiegend flächenzentrierte ikosaedrische Phase enthält, jedoch ist offenbar bei $2\theta = 37.9^\circ$ zwischen den Linien mit höchster Intensität eine nennenswerte Menge einer anderen Phase vorhanden. Eine fast einphasige Probe der R-Phase wurde durch schnelle Abkühlung der Schmelze mit der chemischen Zusammensetzung 63 at% Zn, 23 at% Mg und 14 at% Er erhalten. Die Metalle wurden in einem Ta-Tiegel unter Argonatmosphäre bei $900^\circ C$ eingeschmolzen und danach im Wasserbad abgeschreckt. Anschließend wurde die Probe bei $500^\circ C$ für 240h getempert. Ein Diffraktogramm der so erhaltenen Phase wird in Abb. 4.10b gezeigt.

4.2.1 Strukturuntersuchung der R-Phase

Die Struktur der R-Phase wurde durch eine Kombination von Röntgenbeugung und hochauflösender Elektronenmikroskopie bestimmt. Eine flächenzentrierte kubische Zelle mit einer Gitterkonstante von $a_0 \approx 20 \text{ \AA}$ wurde durch Elektronenbeugung bestimmt. Mit dieser Gitterkonstante konnte das Röntgendiffraktogramm in Abb. 4.10b indiziert werden. Das Dif-

fraktogramm ist charakterisiert durch eine Reflexgruppe, die bei $d \approx 2.35 \text{ \AA}$ ($36^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$) liegt. In diesem Winkelbereich dominieren auch intensitätsreiche Reflexe der quasikristallinen Phase, wie man in Abb. 4.10a sieht.

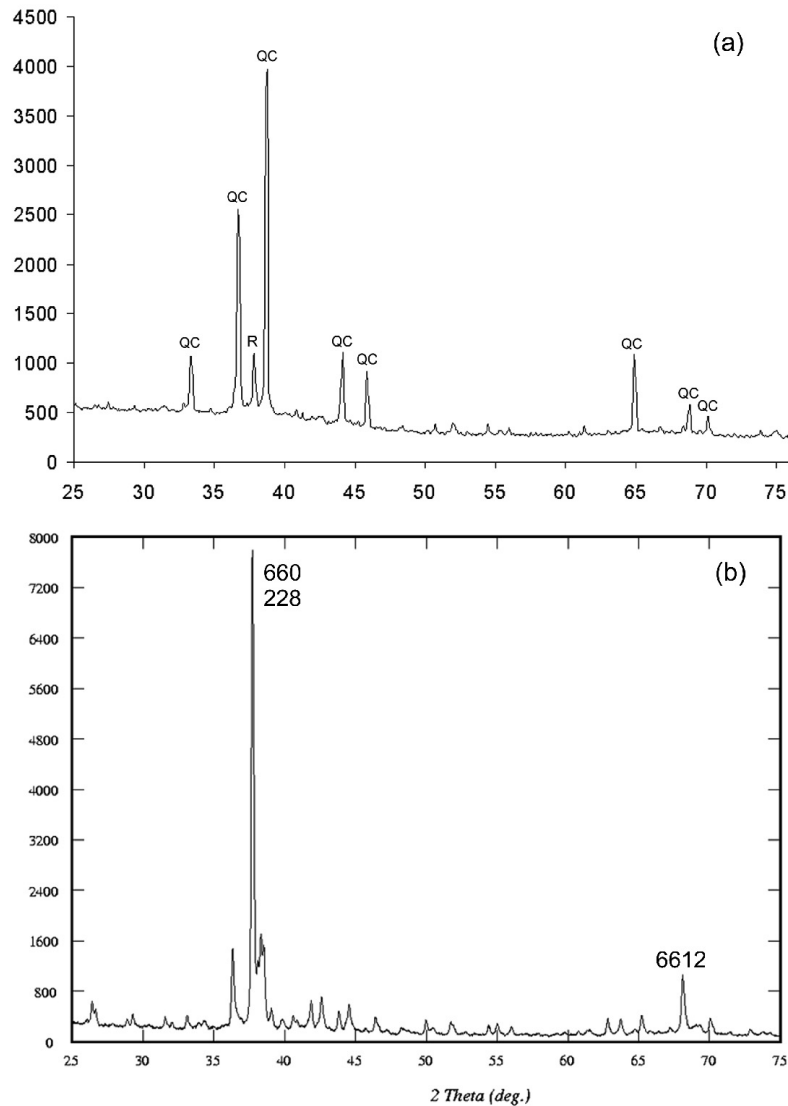


Abbildung 4.10: Pulverdiffraktogramm (a) der flächen zentrierten ikosaedrischen Phase (der starke Reflex der R-Phase liegt bei $2\theta = 37.9^\circ$) und (b) der fast einphasigen R-Phase.

Die enge Strukturverwandtschaft zwischen der kubischen und der entsprechenden quasikristallinen Phase macht sich noch stärker bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen bemerkbar. Den ersten Hinweis auf die Strukturverwandtschaft gab das Elektronenbeugungsbild sowie die hochaufgelöste Aufnahme entlang der $[110]$ -Zone. Abb. 4.11 zeigt das Beugungsbild der R-Phase. Daran erkennt man, daß neben dem 10-Eck, das durch die intensiven

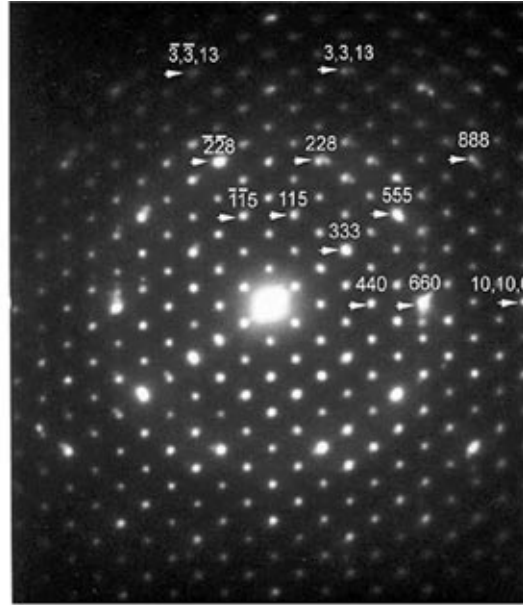


Abbildung 4.11: Elektronenbeugungsaufnahme der R-Phase entlang der $[110]$ -Zone. Die zehn starken Reflexe, die eine pseudo 10-zählige Achse bilden, sind deutlich zu sehen.

Reflexe 660, 555 und 228 und ihre symmetrieäquivalenten gebildet wird, sich ein zweites 10-Eck aus den relativ intensiven Reflexen 10,10,0, 888 und 3,3,13 andeutet, dessen reziproke d -Werte etwa um den Faktor des goldenen Schnittes τ größer sind. Für die Verhältnisse der d -Werte des ersten zu dem zweiten 10-Eck gilt

$$\frac{d(440)}{d(660)} = \frac{3}{2} = 1.5, \quad \frac{d(333)}{d(555)} = \frac{d(660)}{d(10100)} = \frac{5}{3} = 1.66666\dots, \quad \frac{d(555)}{d(888)} = \frac{8}{5} = 1.6$$

Die Verhältnisse der d -Werte entsprechen den ersten Gliedern der Fibonacci-Folge. Die interessante Eigenschaft der $[110]$ -Zone im kubischen System ist ihre Multiplizität. Sie beträgt nämlich bei einer zyklischen Permutation und Inversion der 110-Vektoren zwölf. Diese zwölf symmetrieäquivalenten 110-Vektoren definieren die Flächen des Rhombendodekaeders, das die gleiche Flächenzahl wie das Pentagondodekaeder im ikosaedrischen System hat. Die Winkel zwischen den Translationsvektoren $\vec{a}_1 \cong (110)$, $\vec{a}_2 \cong (011)$ und $\vec{a}_3 \cong (101)$, die den Ursprung der kubischen Zelle mit den Flächenmittelpunkten verbinden, betragen 60° , wobei die Winkel zwischen den sechs symmetrieäquivalenten 5-zähligen Achsen im Pentagondodekaeder 63.4° betragen. Somit gibt es oberste Verwandtschaft der $[110]$ -Zone in der kubischen Symmetrie mit der 5-zähligen Achse in der ikosaedrischen Symmetrie. Eine andere interessante Winkelbeziehung ist zwischen den Reflexen 660 und 555 bzw. zwischen den Reflexen 228 und $\overline{228}$. Sie ist nämlich 35.26° bzw. 38.94° , während der Winkel für die 10-zählige Achse, die dem Symmetrieelement $\overline{5}$ in der ikosaedrischen Gruppe equivalent ist, 36° beträgt.

Vergleicht man die hochaufgelöste Aufnahme der R-Phase entlang der $[110]$ -Zone (Abb. 4.12a)

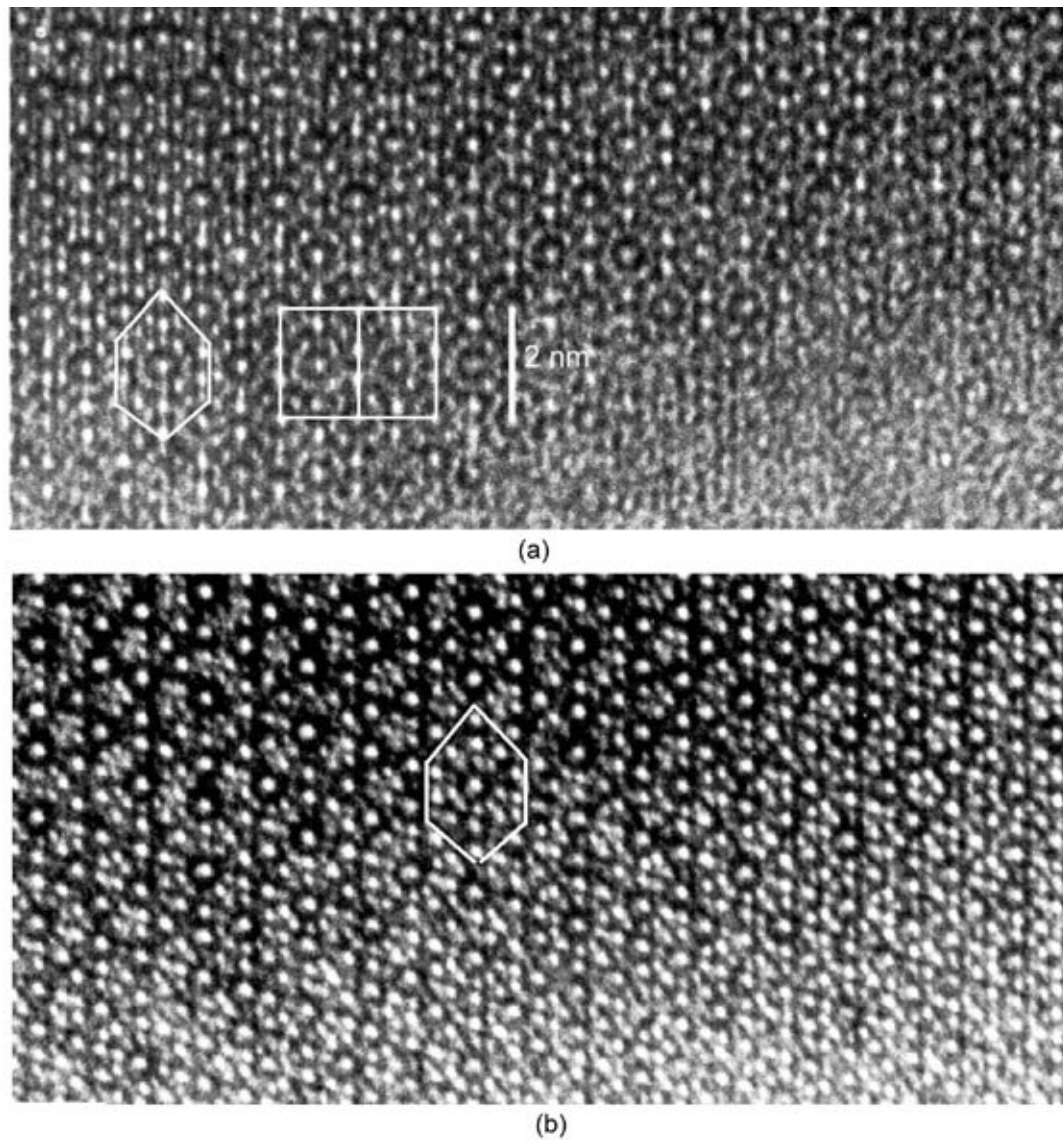


Abbildung 4.12: *Hochaufgelöste Aufnahmen (a) der R-Phase und (b) der quasikristallinen Phase. Beide Bilder wurden beim gleichen Defokuswert aufgenommen. Die Dicke der Probe steigt in beiden Bildern von unten nach oben.*

mit der der quasikristallinen Phase im System Zn-Mg-Er entlang der 5-zähligen Achse (Abb. 4.12b), dann sind die Ähnlichkeiten im Bildkontrast zwischen den beiden Aufnahmen sichtbar. Die Ähnlichkeit bei diesem Bildkontrast äußert sich darin, daß der in den beiden Aufnahmen eingezeichnete Ring jeweils aus einer Gruppe von zwei hellen Punkten oben, unten, links und rechts besteht. Der Durchmesser des Ringes beträgt etwa 10 \AA und dessen Zentrum befindet sich am Ursprung der Zelle in Abb. 4.12a. Dieser experimentelle Befund spricht dafür, daß die Struktur der R-Phase lokal aus den gleichen Atom-Clustern

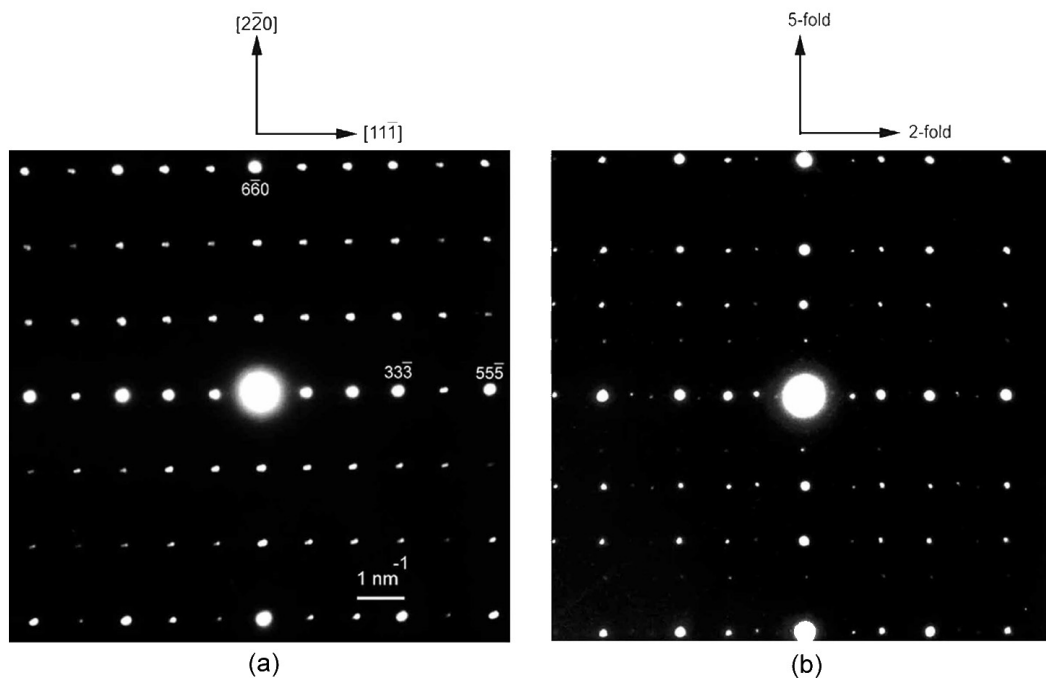


Abbildung 4.13: Beugungsaufnahmen (a) der *R*-Phase entlang der $[11\bar{2}]$ -Zone und (b) der quasikristallinen Phase entlang der $[\bar{7}10]$ -Zone.

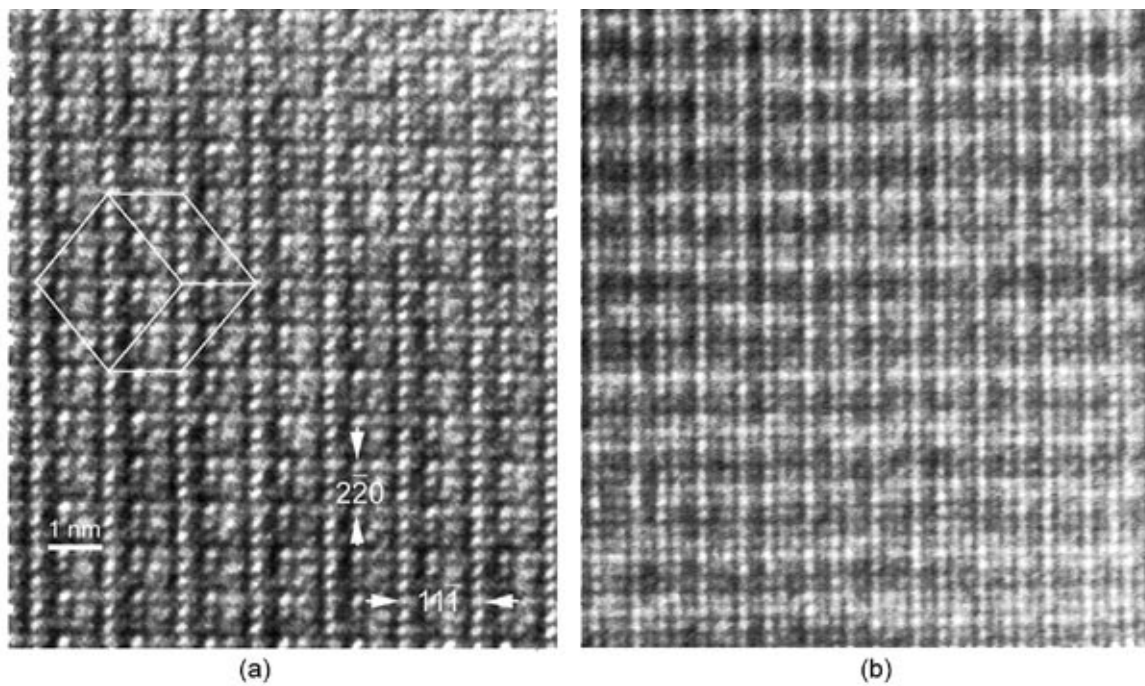


Abbildung 4.14: Hochaufgelöste Aufnahmen (a) der *R*-Phase entlang der $[11\bar{2}]$ -Zone und (b) der quasikristallinen Phase entlang der $[\bar{7}10]$ -Zone.

aufgebaut ist wie die entsprechende quasikristalline Phase und deshalb als Approximant angesehen werden kann^I.

Die enge strukturelle Verwandtschaft der R-Phase mit der entsprechenden quasikristallinen Phase äußert sich auch in der Projektion der Struktur entlang der $[112]$ -Zone, die senkrecht auf $[110]$ - und $[11\bar{1}]$ steht. Abb. 4.13 vergleicht das Beugungsbild der R-Phase entlang der $[112]$ -Zonen mit dem der quasikristallinen Phase entlang der $[\bar{7}10]$ -Zone. Die $[\bar{7}10]$ -Zone enthält die 5-zählige und die 2-zählige Achse, die wiederum senkrecht zueinander stehen. Da die $[110]$ -Zone die Rolle der 5-zähligen Achse im kubischen System spielt, hat sie die gleiche Richtung wie die 5-zählige Achse. Somit ist die Ähnlichkeit im Bildkontrast in den entsprechenden hochaufgelösten Bildern offensichtlich, wie man in Abb. 4.14 sieht. An dieser Stelle sollte betont werden, daß beide hochaufgelöste Bilder beim gleichen Defokuswert und aus dünnen Bereichen der Probe aufgenommen wurden. Daher ist der Effekt der Mehrfachstreuung schwach, so daß beide Bilder das projizierte Kristallpotential recht gut reproduzieren können.

4.2.2 Konstruktion und Beschreibung der Strukturmodelle

Eine zentrale Rolle bei der Entwicklung der Strukturmodelle durch die Rietveldmethode haben zwei Startmodelle gespielt. Das erste Startmodell basierte auf der Struktur von $6 \times 6 \times 6$ innenzentrierten α -Fe Zellen. Ausgangspunkt für die Konstruktion des zweiten Startmodells waren durchdringende ikosaedrische Einheiten, die in der Struktur von Mg_6Pd gefunden wurden [90]. Beide Modelle dienten als Startparametersatz für die Rietveldverfeinerung und haben dadurch die Entwicklung von mehreren Strukturmodellen ermöglicht. Die kristallographische Signifikanz der Strukturmodelle wurde durch folgende Kriterien überprüft, die alle simultan erfüllt werden müssen.

- Rietveldverfeinerung: Der Startparametersatz wird durch Zufallszahlangaben gestört und so lange nach der Rietveldmethode verfeinert bis schließlich die Verfeinerung konvergiert. Ein Strukturmodell wird als zufriedenstellend betrachtet, wenn dabei der Übereinstimmungsfaktor χ^2 kleiner als 4 ist.
- Interatomare Abstände: Das komplette verfeinerte Modell muß eine sinnvolle Struktur beschreiben. Da der effektive metallische Radius von Zn $r_{\text{Zn}} = 1.40 \text{ \AA}$, Mg $r_{\text{Mg}} = 1.60 \text{ \AA}$ und Er $r_{\text{Er}} = 1.72 \text{ \AA}$ beträgt, sind interatomare Abstände ab 3.0 \AA erlaubt.
- Bildkontrastsimulation: Das Strukturmodell muß den beobachteten Bildkontrast der hochaufgelösten Aufnahmen für einen weiten Dicken- und Defokusbereich befriedigend reproduzieren können. Wünschenswert ist dabei eine gute Übereinstimmung entlang verschiedener kristallographischer Orientierungen.

^IDazu vergleiche Abschnitt 2.4.

Die $6 \times 6 \times 6$ α -Fe Zellen

Die ersten Versuche, die zur Strukturbestimmung der R-Phase unternommen wurden, basierten auf der Struktur von α -Fe. Daß die Struktur von α -Fe als Startmodell für die Rietveldverfeinerung dienen kann, wird offensichtlich, wenn man das Röntgendiffraktogramm in Abb. 4.10b betrachtet. Das Röntgendiffraktogramm ist durch den starken 660-Reflex charakterisiert.

Raumgruppe	a[Å]	b[Å]	c[Å]	
$F23$	20.20	20.20	20.20	
Atom	Wyckoff	x	y	z
Zn(1)	4a	0.	0.	0.
Zn(2)	4b	1/2	1/2	1/2
Zn(3)	4d	-1/4	-1/4	-1/4
Zn(4)	4c	1/4	1/4	1/4
Zn(5)	16e	0.1667	0.1667	0.1667
Zn(6)	16e	-.1667	-.1667	-.1667
Zn(7)	16e	-.3333	-.3333	-.3333
Zn(8)	16e	0.3333	0.3333	0.3333
Zn(9)	16e	-.0833	-.0833	-.0833
Zn(10)	16e	0.0833	0.0833	0.0833
Zn(11)	16e	0.4167	0.4167	0.4167
Zn(12)	16e	-.4167	-.4167	-.4167
Zn(13)	24g	1/4	1/4	0.0833
Zn(14)	24g	1/4	1/4	-.0833
Zn(15)	24f	0.3333	0.	0.
Zn(16)	24f	0.1667	0.	0.
Zn(17)	48h	0.1667	0.1667	0.
Zn(18)	48h	0.3333	0.1667	0.
Zn(19)	48h	1/4	0.0833	-.0833
Zn(20)	48h	1/4	0.0833	0.0833

Tabelle 4.4: Atompositionen im Strukturmodell von $6 \times 6 \times 6$ α -Fe Zellen. Die Zelle enthält insgesamt 432 Atomen.

Eine Fouriersynthese allein mit dem durch kubische Symmetrie expandierten 660-Reflex lieferte eine Dichtefunktion, die einer Zelle von $6 \times 6 \times 6$ α -Fe Zellen entspricht. Neben dem 660-Reflex ist ein weiterer prominenter Reflex zu sehen, nämlich der 6612. Beide Reflexe sind vom Typ $6h6k6l$ mit $h+k+l = 2n$. Somit scheint die Struktur der R-Phase eine Überstruktur von $6 \times 6 \times 6$ kubisch innenzentrierten α -Fe Zellen zu sein. Die Gitterkonstante der α -Fe

Subzelle beträgt $a'_0 = a_0/6 = 3.37 \text{ \AA}$. Außer den Auslöschungen durch die Flächenzentrierung existieren keine weiteren systematischen Auslöschungsregeln. Die Struktur von $6 \times 6 \times 6$ α -Fe Zellen wurde zuerst in der Raumgruppe mit der niedrigst möglichen Symmetrie beschrieben, nämlich in $F23$. Die asymmetrische Einheit für diese Raumgruppe ist gegeben durch

$$0 \leq x \leq \frac{1}{2}; \quad 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; \quad -\frac{1}{4} \leq z \leq \frac{1}{4}; \quad y \leq x; \quad \max(x - \frac{1}{2}, -y) \leq z \leq \min(\frac{1}{2} - x, y)$$

Die in der asymmetrischen Einheit angegebenen Intervalle stellen sogenannte logische Konjunktionen dar, deren Programmierung in FORTRAN die symmetrieunabhängigen Atompositionen geliefert hat. Sie sind in Tab. 4.4 gegeben. Somit war es möglich, einen Startparametersatz für die Rietveldverfeinerung zu formulieren. Der Startparametersatz wurde dann durch Zufallsstörungen soweit modifiziert, um numerische Instabilitäten beim Start der Rietveldverfeinerung zu vermeiden. Dabei hat sich herausgestellt, daß die R-Phase in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ kristallisiert. Dieses Ergebnis wurde auch durch konvergente Elektronenbeugung bestätigt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

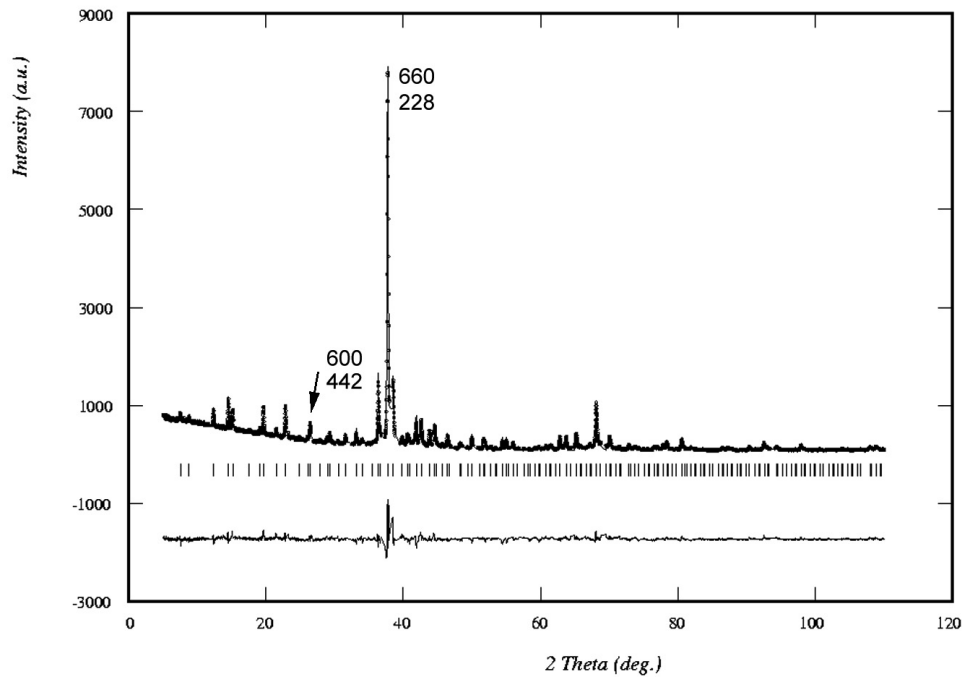


Abbildung 4.15: Gemessenes und nach dem Rietveldverfahren berechnetes Diffraktogramm der R-Phase bei Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha_1$ Strahlung.

Ein Strukturmodell, das sich dem gemessenen Intensitätsprofil recht gut anpassen kann, ist eng verwandt zur Struktur von $\text{Sm}_{11}\text{Cd}_{45}$, die von Fornasini et al. bestimmt wurde [91]. Die Struktur von $\text{Sm}_{11}\text{Cd}_{45}$ besteht aus 27-Atom Clustern, ähnlich wie bei den γ -Messing Phasen [92] und aus 29-Atom Cluster, das zuerst in der α -Mn Struktur gefunden wurde [93].

Die berechneten Intensitätsprofile sind zusammen mit den gemessenen in Abb. 4.15 gezeigt. Dabei beträgt der Profilübereinstimmungsfaktor bzw. dessen gewichtetes Pendant $R_p=0.07$ bzw. $wR_p=0.09$. Die Struktur der R-Phase enthält 428 Atome in der Elementarzelle bei 16 symmetrieunabhängigen Atomen in der asymmetrischen Einheit. Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 4.5 zusammengefaßt, während Tab. 4.6 Auskunft über die interatomaren Abstände zwischen benachbarten Atomen gibt. Die Koordinationspolyeder, die in der Struktur gefunden wurden, sind in Abb. 4.16 dargestellt. Ikosaedrisch koordiniert ist nur das Zn(4)-Atom. Dabei handelt es sich um eine irreguläre ikosaedrische Einheit, die in der zweiten Koordinationsschale von Polyedern mit niedriger-symmetrieschen Clustern umgeben ist.

Raumgruppe	a[Å]	b[Å]	c[Å]	
$F\bar{4}3m$	20.2062(2)	20.2062(2)	20.2062(2)	
Atom	Wyckoff	x	y	z
Mg(1)	4a	0.	0.	0.
Mg(2)	4c	1/4	1/4	1/4
Mg(3)	4b	1/2	1/2	1/2
Mg(4)	48h	0.5453(4)	x	0.6431(7)
Mg(5)	48h	0.6644(10)	x	0.5115(15)
Zn(1)/Mg	16e	0.1663(5)	x	x
Zn(2)	24f	0.1501(9)	0.	0.
Zn(3)/Mg	48h	0.1687(6)	x	0.0257(10)
Zn(4)	48h	0.2970(4)	x	0.3886(9)
Zn(5)	16e	0.0794(6)	x	x
Zn(6)	48h	0.4411(5)	x	0.2707(7)
Zn(7)/Mg	16e	0.4090(5)	x	x
Zn(8)	16e	0.8196(17)	x	x
Zn(9)/Mg	24g	0.9076(12)	3/4	3/4
Zn(10)	48h	0.9129(5)	x	0.7684(6)
Er(1)/Zn	16e	0.6548(2)	x	x

Tabelle 4.5: Verfeinerte Atomparameter im Strukturmodell der R-Phase.

Höhere Koordinationszahlen als 12 werden jedoch nur von Mg-Atomen erreicht. So ist Mg(1) von einem Kuboktaeder umgeben (CN=14), während Mg(3) in der ersten Koordinationschale von einem abgeschnittenen Tetraeder (CN=12) umgeben ist, das in der Literatur als Friauf-Polyeder bezeichnet wird. Über die drei hexagonalen Flächen des Friauf-Polyeders kommen nun drei weitere Atome und somit entsteht das Frank-Kasper-Polyeder^{II} mit der

^{II}Das Y-Atom in der hexagonalen A-Phase ist ebenfalls von einem Frank-Kasper-Polyeder umgeben, siehe Abschnitt 4.1.2.

Koordinationszahl 16. Dieses Polyeder ist charakterisiert durch die Koexistenz der 5- und der 6-zähligen Achse. Im Gegensatz zum 29-Atom Cluster in der α -Mn Struktur, bei dem das Frank-Kasper-Polyeder von einem Kuboktaeder mit 12 Atomen in der dritten Koordinationsschale umgeben ist, wird bei diesem Strukturmodell die dritte Koordinationsschale durch ein neues Polyeder gebildet, das aus 28 Atomen besteht. Dieses Polyeder kommt dadurch zustande, daß alle 28 Dreiecksflächen des Frank-Kasper-Polyeders sowohl mit Zn- als auch mit Mg-Atomen überkappt werden. Somit entsteht ein Cluster, das insgesamt aus 44 Atomen besteht. An dieser Stelle sollte jedoch betont werden, daß bei den anderen Atompositionen die zweite Koordinationsschale durch Polyeder niedriger Symmetrie gebildet wird. Im Gegensatz zum Bergman-Cluster ist es daher nicht möglich, die aufeinanderfolgenden Koordinationsschalen voneinander zu unterscheiden.

Atom	CN	d_{min} [Å]	d_{max} [Å]
Mg(1)	14	2.812	4.120
Mg(2)	16	2.928	3.598
Mg(3)	16	3.068	4.203
Mg(4)	12	2.572	3.126
Mg(5)	12	2.582	3.232
Zn(1)/Mg	11	2.840	3.105
Zn(2)	8	2.682	3.038
Zn(3)/Mg	12	2.770	3.468
Zn(4)	12	2.668	3.223
Zn(5)	8	2.712	3.026
Zn(6)	11	2.746	3.179
Zn(7)/Mg	16	2.906	3.315
Zn(8)	10	2.667	3.938
Zn(9)/Mg	8	2.721	3.331
Zn(10)	11	2.795	3.373
Er(1)/Zn	12	2.894	3.447

Tabelle 4.6: Koordinationsnummer (CN) und interatomare Abstände (in Å) zwischen benachbarten Atomen im Strukturmodell der R-Phase.

Bildkontrastsimulation des Strukturmodelles

Obwohl das oben beschriebene Strukturmodell das gemessene Intensitätsprofil recht gut anpassen kann (Abb. 4.15) und sinnvolle interatomare Abstände zwischen benachbarten Atomen enthält (Tab. 4.6), gibt es nicht die richtige Struktur der R-Phase wieder. Dies konnte durch Bildkontrastsimulation eindeutig gezeigt werden. Abb. 4.17 vergleicht die gemessenen

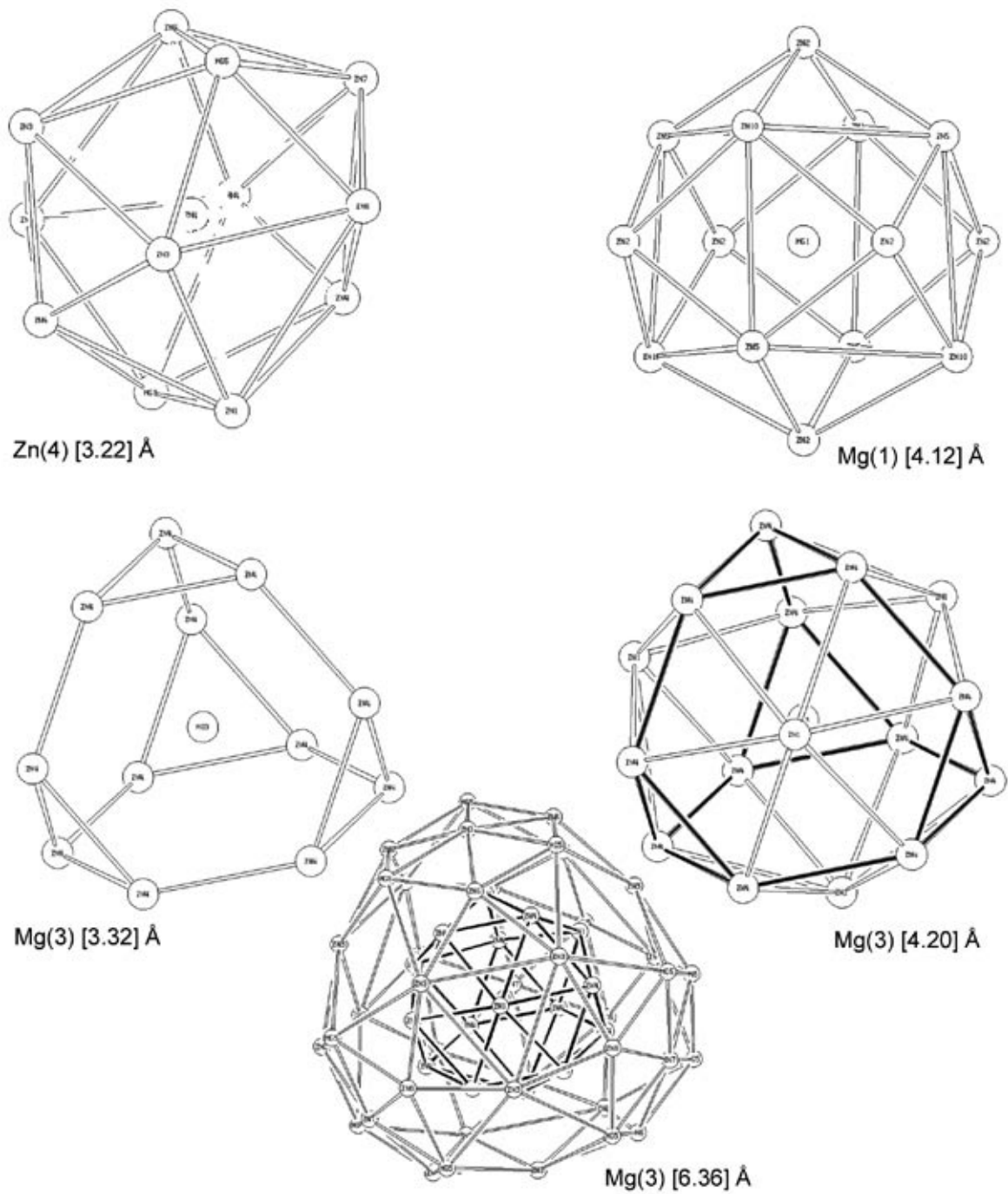


Abbildung 4.16: Koordinationspolyedertypen im Strukturmodell der R-Phase dargestellt in aufeinanderfolgenden Koordinationsschalen. Die Zahlen in Klammer geben den maximalen Abstand vom jeweiligen Zentralatom zu seinen Liganden an.

Beugungsintensitäten entlang der 4-zähligen Achse mit denen nach dem Strukturmodell berechneten Beugungsintensitäten. Deutlich zu sehen ist, daß das Modell den Strukturfaktor des 600-Reflexes nicht richtig berechnet. Während der 600-Reflex im experimentellen Beugungsbild einer der stärksten Reflexe ist, stellt er dagegen im simulierten Beugungsbild einen der schwächsten Reflexe dar. Dies liegt daran, daß das Strukturmodell bei der Rietveldverfeinerung in Abb. 4.15 nicht den Strukturfaktor des 600-Reflexes berechnet, sondern den Strukturfaktor des 442-Reflexes.

hkl	$d[\text{\AA}]$	F_c
440	3.5728	517.83
531	3.4162	288.54
600	3.3685	282.54
442	3.3685	853.50
620	3.1956	209.41
533	3.0821	454.12

Tabelle 4.7: Berechnete Strukturfaktoren F_c im Strukturmodell der R-Phase. Das Strukturmodell berechnet nicht den Strukturfaktor des 600-Reflexes sondern den des 442-Reflexes.

Dies zeigt die Auflistung der berechneten Strukturfaktoren in Tab. 4.7. Hier sieht man wie fruchtbar bei einer Strukturuntersuchung die Kombination von Röntgendiffraktometrie und hochauflösender Elektronenmikroskopie ist. Neben der [001]-Zone wurde das Strukturmodell auch entlang der [110]- und [112]-Zone simuliert. Auch entlang dieser kristallographischen Orientierungen war keine Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und dem berechneten Bildkontrast zu sehen. Somit kann das in Tab. 4.5 angegebene Strukturmodell nicht die Struktur der R-Phase beschreiben.

Die sich durchdringende ikosaedrischen Einheiten

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchung im letzten Abschnitt haben gezeigt, daß eine recht befriedigende Anpassung des gemessenen Intensitätsprofils eine notwendige aber keine ausreichende Bedingung für das richtige Strukturmodell darstellt. Da bei der R-Phase keine Einkristalldaten gemessen werden können, ist in diesem Fall das aussagekräftigste für die Richtigkeit des Strukturmodelles ohne Zweifel die Bildkontrastsimulation. Aus diesem Grund hat die Multi-Slice-Methode, bei den nächsten Versuchen ein Strukturmodell zu entwickeln, eine zentrale Rolle gespielt. Dabei wurde jede in den Startparametersatz eingefügte neue Atomposition zuerst durch die Multi-Slice-Methode hinsichtlich der Änderung des Bildkontrastes überprüft. Wenn die Simulation des auf diese Art entwickelten Strukturmodelles dem experimentellen Bildkontrast näher gekommen ist, wurde die neue eingefügte Atomposition für die Rietveldverfeinerung freigegeben. Damit war es nun möglich einen besseren Überblick

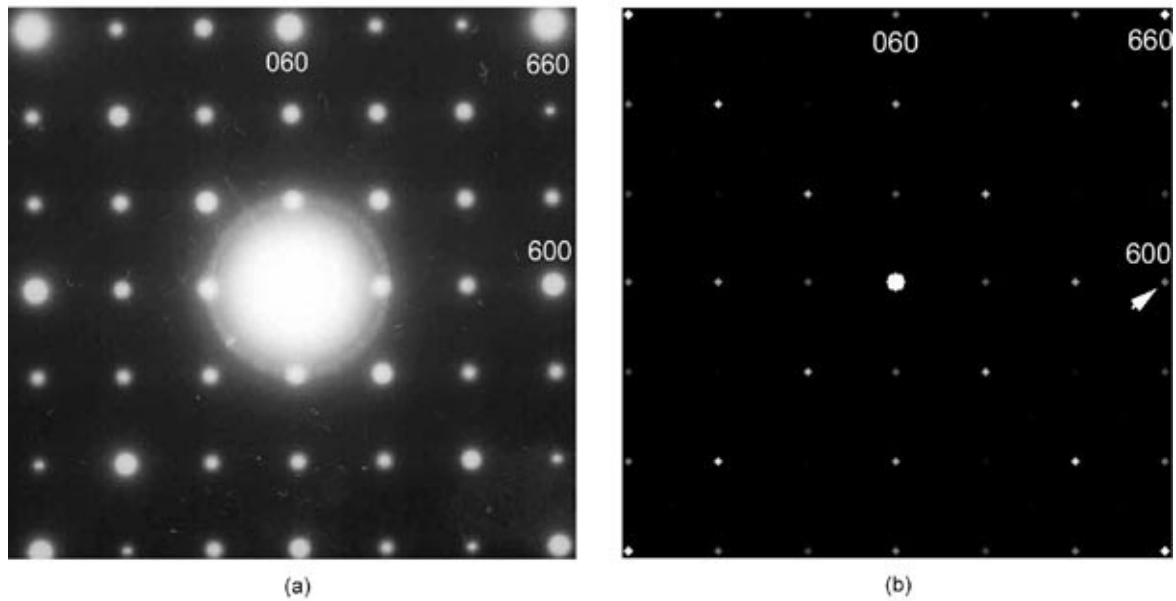


Abbildung 4.17: Experimentelles (a) und simuliertes (b) Beugungsbild der R-Phase entlang der 4-zähligen Achse. Der 600-Reflex (Pfeil) ist einer der intensitätsschwächsten.

der Modellentwicklung während der Rietveldverfeinerung zu gewinnen.

Atom	Wyckoff	x	y	z
Zn(1)	16e	0.3005	x	x
Zn(2)	16e	0.1667	x	x
Zn(3)	48h	0.0939	x	0.2739
Zn(4)	48h	0.1435	x	0.0342
Zn(5)	24g	0.0648	1/4	1/4

Tabelle 4.8: Ikosaedrisch koordinierte Atompositionen in der Mg_6Pd -Struktur, die als Startparametersatz für die Rietveldverfeinerung benutzt wurden.

Neben der $Sm_{11}Cd_{45}$ -Struktur gibt es noch eine andere Struktur, die ebenfalls in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ kristallisiert und ähnliche Gitterparameter wie die R-Phase hat. Das ist die schon erwähnte Mg_6Pd -Struktur, die von Samson bestimmt wurde [90]. Strukturbestimmende Elemente sind ikosaedrische Einheiten, die sich gegenseitig auf den Eckpunkten eines Tetraeders durchdringen. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchung der hexagonalen A-Phase^{III} im System Zn-Mg-Y haben gezeigt, daß die Struktur der A-Phase durch sich durchdringende Ikosaeder charakterisiert ist. Aus diesem Grund wurde auch bei der kubi-

^{III}siehe Abschnitt 4.1.2

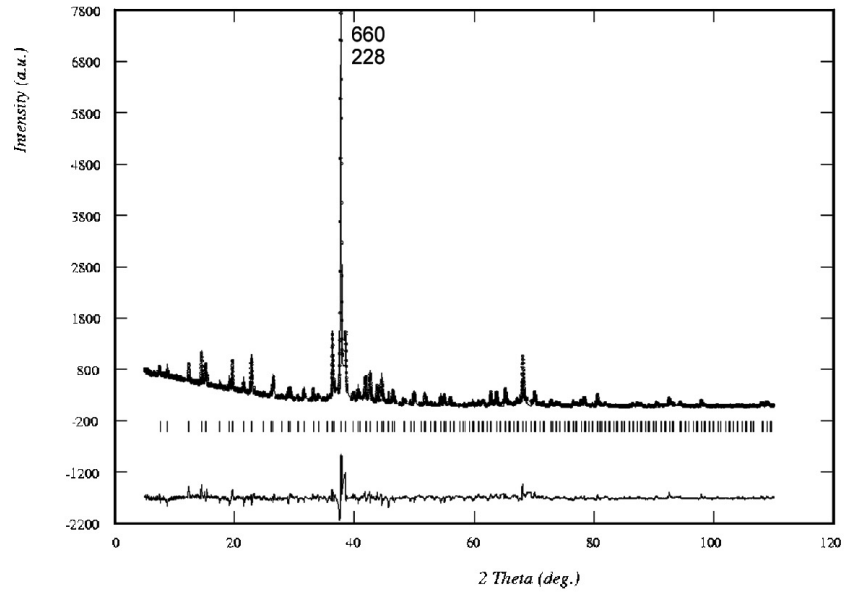


Abbildung 4.18: Gemessenes und nach dem kompletten Strukturmodell berechnetes Diffraktogramm der R-Phase.

Raumgruppe	a[Å]	b[Å]	c[Å]	
$F\bar{4}3m$	20.2012(1)	20.2012(1)	20.2012(1)	
Atom	Wyckoff	x	y	z
Mg(1)/Zn	4b	1/2	1/2	1/2
Mg(2)/Zn	24g	0.0648(24)	1/4	1/4
Mg(3)/Zn	16e	0.4022(7)	x	x
Mg(4)	48h	0.9176(5)	x	0.7620(6)
Mg(5)/Zn	24f	0.2085(13)	0.	0.
Zn(1)/Mg	16e	0.1719(8)	x	x
Zn(2)	48h	0.0959(5)	x	0.2739(7)
Zn(3)/Mg	16e	0.3045(12)	x	x
Zn(4)	48h	0.1425(6)	x	0.0321(7)
Zn(5)	48h	0.1516(5)	x	0.5281(6)
Zn(6)/Mg	24f	0.7220(26)	0.	0.
Zn(7)/Mg	4d	3/4	3/4	3/4
Zn(8)	16e	0.6682(2)	x	x
Zn(9)	48h	0.5428(4)	x	0.6402(5)
Zn(10)/Mg	16e	0.9012(6)	x	x
Er(1)/Zn	48h	0.1735(7)	x	0.0142(10)

Tabelle 4.9: Verfeinerte Atomparameter im kompletten Strukturmodell der R-Phase.

schen R-Phase versucht, mit den ikosaedrisch koordinierten Atompositionen in der Mg_6Pd -Struktur ein Strukturmodell zu entwickeln. Die ikosaedrisch koordinierten Atompositionen in der Mg_6Pd -Struktur sind in Tab. 4.8 aufgelistet. Diese Atompositionen dienten nun als Startparametersatz für die Rietveldverfeinerung unter der Annahme, daß Zn-Atome Wyckoff-Positionen mit der Koordinationsnummer $\text{CN} \geq 12$ besetzen.

Atom	CN	d_{\min} [Å]	d_{\max} [Å]
Mg(1)/Zn	12	3.106	3.405
Mg(2)/Zn	12	3.064	3.364
Mg(3)/Zn	13	2.420	3.405
Mg(4)	11	2.465	3.942
Mg(5)/Zn	11	2.085	3.269
Mg(6)/Zn	12	2.844	3.236
Zn(1)	16	2.480	3.620
Zn(2)/Mg	12	2.847	3.164
Zn(3)	13	2.744	3.369
Zn(4)	12	2.403	4.012
Zn(5)/Mg	14	2.085	3.354
Zn(6)/Mg	8	2.874	3.210
Zn(7)	10	2.827	3.543
Zn(8)	12	2.432	3.438
Zn(9)/Mg	13	2.735	3.540
Er(1)/Zn	11	2.401	3.584

Tabelle 4.10: Koordinationsnummer (CN) und interatomare Abstände (in Å) zwischen benachbarten Atomen im kompletten Strukturmodell der R-Phase.

In diesem Startparametersatz wurden dann neue Atompositionen (besonders $x x z$ und $x x x$ Atompositionen) hingefügt. Dabei wurde immer durch die Multi-Slice-Methode überprüft, ob das neue Strukturmodell dem beobachteten Bildkontrast der hochaufgelösten Aufnahmen näher kommt. Wenn das der Fall war, dann wurden die eingefügten Atompositionen für die Rietveldverfeinerung freigegeben. Die Rietveldverfeinerung konvergierte bei den meisten Atomparametersätzen nicht zu sinnvollen Strukturen. Es gab jedoch drei Atomparametersätze, die durch niedrige Profilübereinstimmungsfaktoren unterschieden wurden. Von diesen drei Atomparametersätzen hat nur einer sinnvolle interatomare Abstände geliefert.

Mit diesem Atomparametersatz wurde die Rietveldverfeinerung durchgeführt. Um eine bessere Anpassung des gemessenen Intensitätsprofils zu bekommen, wurden zum Schluß auch die in Tab. 4.8 ikosaedrisch koordinierten Atompositionen verfeinert. Die Verfeinerung des kompletten Strukturmodelles, d.h. mit 16 Atomen in der asymmetrischen Einheit, hat nach ein

Paar Zyklen konvergiert. Der Profilübereinstimmungsfaktor bzw. dessen gewichtetes Pendant beträgt $R_p=0.30$ bzw. $wR_p=0.29$, während der Übereinstimmungsfaktor $\chi^2=3.92$ beträgt. Das gemessene und nach dem kompletten Strukturmodell berechnete Diffraktogramm ist in Abb. 4.18 dargestellt. Die 16 verfeinerten symmetrieunabhängigen Atompositionen in der asymmetrischen Einheit sind in Tab. 4.9, während in Tab. 4.10 die interatomare Abstände zwischen benachbarten Atomen aufgelistet sind.

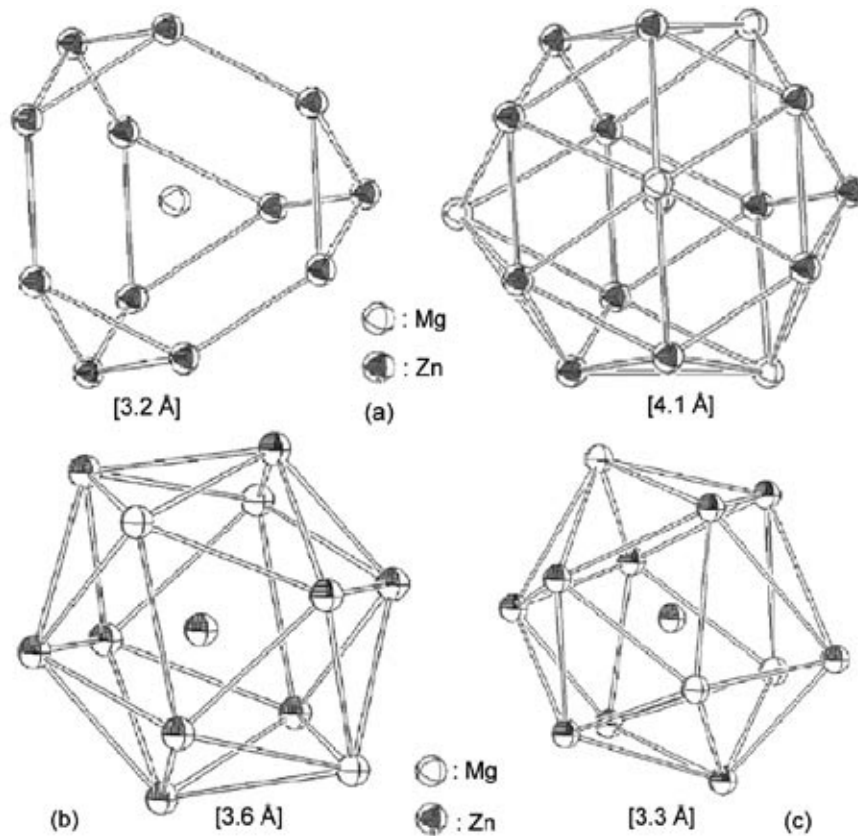


Abbildung 4.19: Die zwei verschiedenen Koordinationspolyeder in der Struktur der R-Phase: (a) Erste und zweite Koordinationsschale des Friauf-Polyeders, (b) Die zwei symmetrieunabhängigen Ikosaeder um Zn(1) bzw. Zn(3).

Dabei gibt es zwei Atom-Paare mit kurzen interatomaren Abständen. Das erste Atom-Paar ist Zn(6)-Mg(5) mit $d_{min} = 1.427 \text{ \AA}$ und das zweite Er(1)-Zn(1) mit $d_{min} = 0.668 \text{ \AA}$. Der kurze Abstand beim ersten Atom-Paar kann durch Mischbesetzung von Zn(6) und Mg(5) zustandekommen. Andererseits kann der kurze Abstand dadurch entstehen, daß ein Transfer der Valenzelektronen von Zn nach Mg stattfindet, der zu einer Unordnung der Besetzung führt. Bei dem kurzen Abstand des zweiten Atom-Paares handelt es sich wahrscheinlich um eine Position, die gleichzeitig von Er(1) und Zn(1) besetzt wird. Eine gleichzeitige Besetzung ist in der Struktur der R-Phase durchaus möglich, denn die kubische R-Phase stellt eine

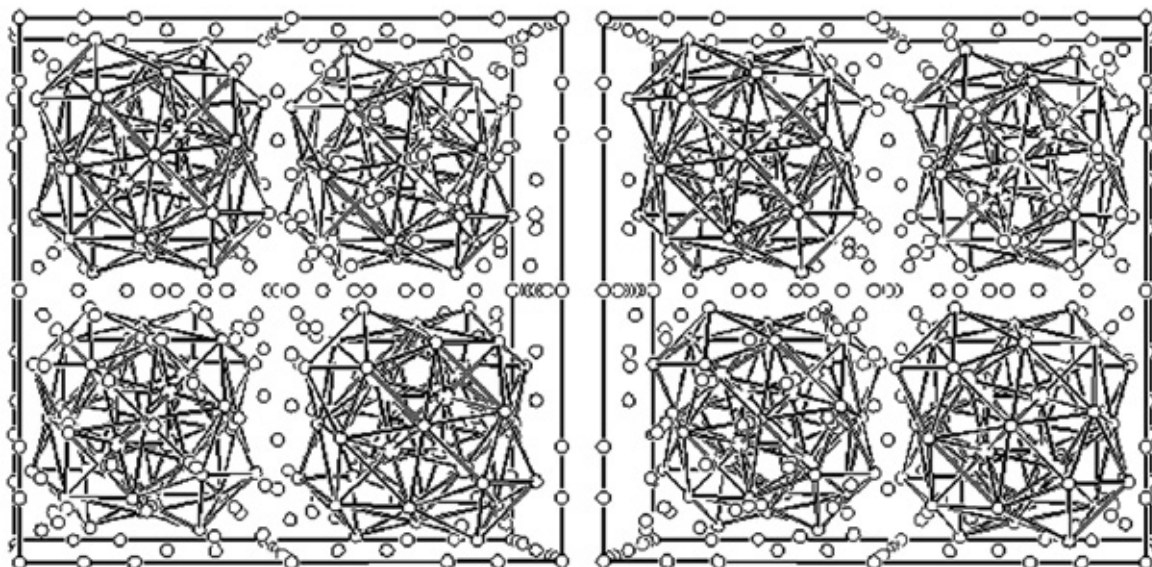


Abbildung 4.20: Stereoskopische Darstellung der Struktur entlang der 4-zähligen Achse. Nur die acht Ikosaeder sind durch Bindungen verbunden.

metastabile Phase dar, die sich zu einer rhomboedrischen Phase ordnet, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

Das Strukturmodell ist wiederum charakterisiert durch das Friauf-Polyeder, dessen Zentrum von Mg(1) besetzt ist, wie in Abb. 4.19a gezeigt wird. Ikosaedrisch koordiniert sind nur die Zn-Atome und zwar die Atompositionen Zn(1) und Zn(3). Beide Ikosaeder bestehen aus jeweils neun Zn- und drei Mg-Atomen (Abb. 4.19b). Aufgrund des Symmetrieelements $\bar{4}$ der Raumgruppe entstehen um Zn(1) vier ikosaedrische Einheiten sowie weitere vier um Zn(3). Dabei handelt es sich um leicht verzerrte Ikosaeder, deren Zentren Eckpunkte von Tetraedern sind. Somit ergibt sich ein Aggregat aus insgesamt acht ikosaedrischen Einheiten, die sich gegenseitig auf den Eckpunkten von Tetraedern durchdringen, wie man im stereoskopischen Bild in Abb. 4.20 sehen kann.

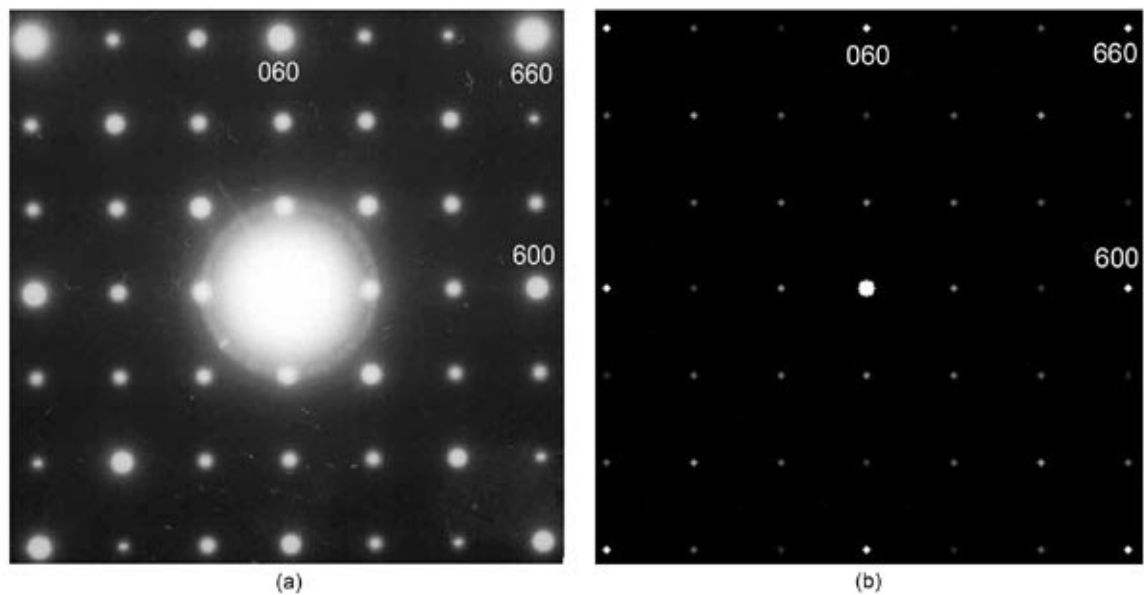


Abbildung 4.21: *Experimentelles (a) und berechnetes (b) Elektronenbeugungsbild entlang der [001]-Zone. Die relative Intensität des 600-Reflexes wird richtig berechnet.*

Bildkontrastsimulation des Strukturmodelles

Die Richtigkeit des Strukturmodelles wurde wiederum durch Bildkontrastsimulation überprüft. Abb. 4.21 vergleicht zuerst das beobachtete mit dem berechneten Beugungsbild entlang der 4-zähligen Achse. Man sieht im simulierten Beugungsbild, daß die Intensität des 600-Reflexes richtig berechnet wird. Das dazugehörige hochaufgelöste Bild, dessen Dicke von oben nach unten zunimmt und im positiven Defokus ($df=15$ nm) aufgenommen wurde, ist in Abb. 4.22a gezeigt. Bei diesem Defokuswert erkennt man acht helle Punkte und im Inneren vier schwache Punkte, die besonders deutlich im dünnen Bereich der Aufnahme zu sehen sind. Diese Kontrastcharakteristik kann recht gut vom Strukturmodell reproduziert werden, wie das simulierte Bild in Abb. 4.22b zeigt. Dabei beträgt der Defokus $df=20$ nm und die Dicke $t=16.16$ nm. Bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen der kubischen R-Phase wurden Defokusserien entlang verschiedener kristallographischer Orientierungen aufgenommen, um die Gültigkeit des Strukturmodelles für verschiedene Defokuswerte zu überprüfen. Abb. 4.23a zeigt ein hochaufgelöstes Bild der R-Phase, die in der Nähe des Scherzer-Defokus bei $df=-30$ nm aufgenommen wurde. Auch bei dieser Aufnahme nimmt die Dicke des untersuchten Bereichs von oben nach unten zu. Der Bildkontrast ist nicht mehr durch die acht hellen Punkte charakterisiert sondern durch die vier starken Punkte innerhalb des eingezeichneten Quadrats. Auch diese Punktanordnung wird vom Strukturmodell richtig wiedergegeben, wie der simulierte Bildkontrast in Abb. 4.23b zeigt.

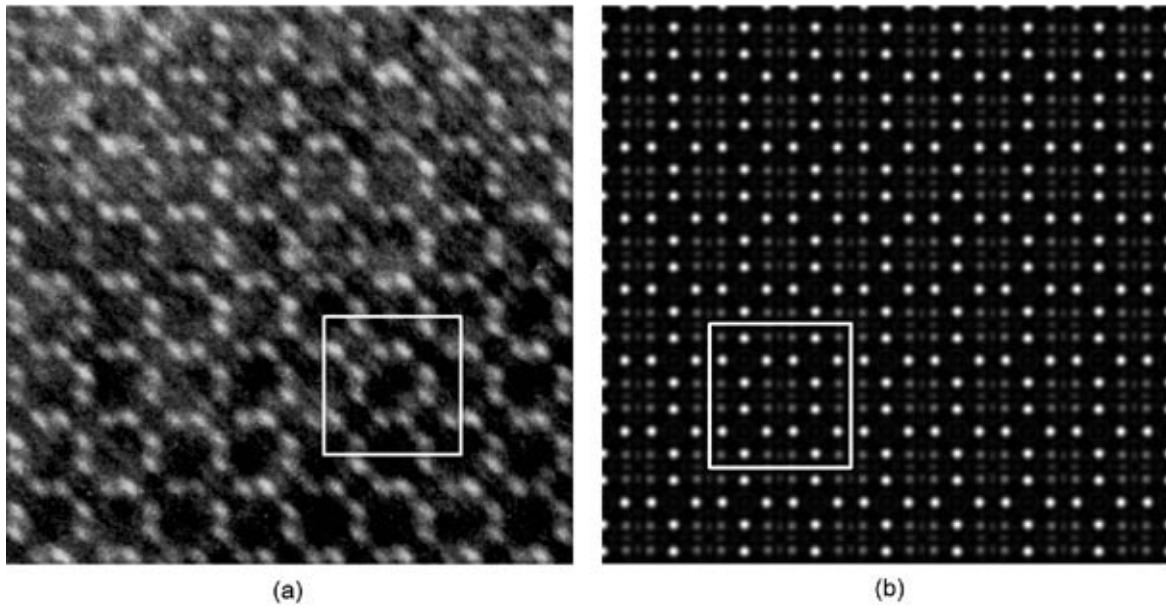


Abbildung 4.22: Vergleich des experimentellen und des simulierten Bildkontrastes: (a) Hochaufgelöste Aufnahme entlang der $[001]$ -Zone bei $df=15$ nm und (b) nach dem Strukturmodell berechnete Bildkontrast $df=20$ nm, $t=16.16$ nm.

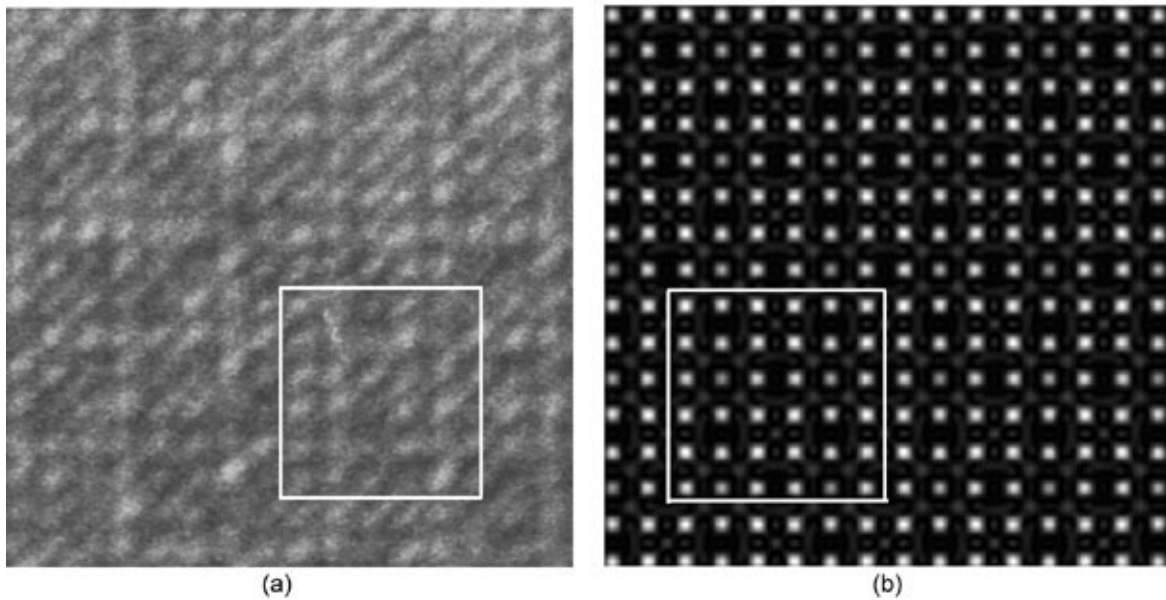


Abbildung 4.23: Das gleiche wie in Abb. 4.22: (a) Das HRTEM-Bild wurde bei $df=-30$ nm aufgenommen und (b) berechnete Bildkontrast $df=-20$ nm, $t=14.14$ nm.

CBED-Untersuchung der R-Phase

Die Rietveldverfeinerung hat zu dem Ergebnis geführt, daß die R-Phase in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ kristallisiert. Dieses Ergebnis wurde durch die konvergente Elektronenbeugung bestätigt. Die konvergenten Elektronenbeugungsbilder entlang der 3-zähligen und der 4-zähligen Achse sind in Abb. 4.24 gezeigt. Das Beugungsbild entlang der $[111]$ -Zone zeigt 3-zählige Rotationssymmetrie sowie Spiegelsymmetrie (Abb. 4.24a). Somit sind die Punktgruppen, die in Frage kommen können $\bar{4}3m$, $3m$ und $\bar{6}m2$. Die Punktgruppen $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$ und $\bar{3}m$ können ausgeschlossen werden, da das Symmetrieelement $\bar{3}$ der 6-zähligen Rotationssymmetrie äquivalent ist. Wie man aber in Abb. 4.24a sehen kann, zeigt das Beugungsbild in der nullten Laue-Zone eindeutig die 3-zählige Rotationssymmetrie.

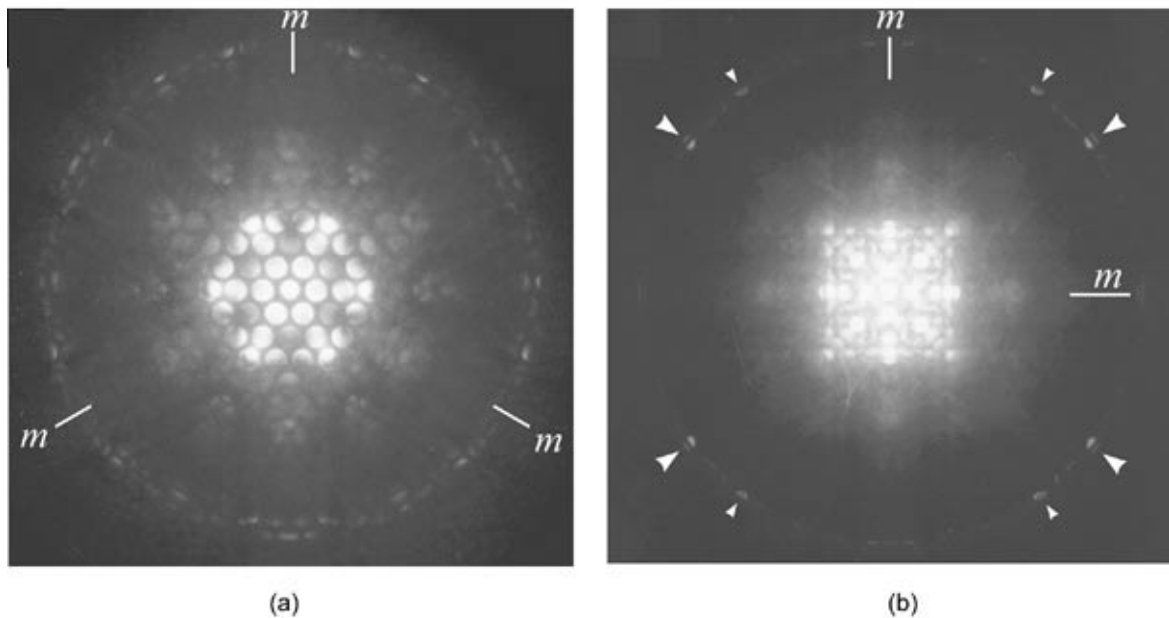


Abbildung 4.24: Konvergente Elektronenbeugung der R-Phase entlang (a) der 3-zähligen Achse und (b) der 4-zähligen Achse. Die Pfeile zeigen die Reflexe der höheren Laue-Zone.

Das Beugungsbild in der Abb. 4.24b entlang der $[001]$ -Zone zeigt deutlich die 4-zählige Rotationssymmetrie sowie Spiegelsymmetrie senkrecht der $[100]$ - und $[110]$ -Zone. Somit können die Punktgruppen $3m$ und $\bar{6}m2$ ebenfalls ausgeschlossen werden, da in beiden nicht die 4-zählige Rotationssymmetrie vorhanden ist. Es bleibt also als einziger Kandidat die Punktgruppe $\bar{4}3m$. Betrachtet man nun die höhere Laue-Zone (Pfeile), dann sieht man, daß sie 2-zählige Rotationssymmetrie sowie Spiegelsymmetrie senkrecht zur $[100]$ - und $[010]$ -Zone zeigt. Dieses Ergebnis ist ebenfalls konsistent mit der Symmetrie der Punktgruppe $\bar{4}3m$. Da bei der Indizierung der Beugungsbilder Auslöschungen durch die Flächenzentrierung beob-

achtet wurden, ist der Gittertyp der kubischen Zelle F . Somit lautet die Raumgruppe der R-Phase $F\bar{4}3m$, in völliger Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Rietveldverfeinerung.

Diskussion

Die Raumgruppe der R-Phase enthält das Symmetrieelement $\bar{4}$, das einer Koppelung von 4-zähliger Rotation und Inversion entspricht. Dies kann nicht als eine Symmetrieeoperation der ikosaedrischen Gruppe $Fm\bar{3}5$ angesehen werden. Somit stellt die Raumgruppe der R-Phase keine Untergruppe der ikosaedrischen Gruppe dar. Als solche kommen nur kubische Raumgruppen der Form $m\bar{3}$ bzw. 23 in Frage. Kubische Fibonacci-Approximanten, die sogenannte p/q -Projektionen einer höherdimensionalen Struktur darstellen, wurden bereits gefunden und strukturell charakterisiert. So sind z.B. die bereits erwähnten Verbindungen α -AlMnSi ($Pm\bar{3}$, $a_0=12.68$ Å [60]) und $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ ($Im\bar{3}$, $a_0=14.16$ Å [61]) kubische 1/1-Approximanten. Die beiden Phasen wurden zuerst 1985 von Elser und Henley als rationale 1/1-Approximanten der zugehörigen ikosaedrischen Phasen beschrieben [62].

Neben den orthorhombischen Approximanten wurden auch kubische Approximanten höherer Ordnung in mehreren Systemen gefunden und strukturell charakterisiert [94], [95]. Die Gitterkonstante eines kubischen Approximanten höherer Ordnung ist um den Faktor τ größer als die des vorhergehenden Approximanten, so daß gilt: $a_{2/1} = \tau a_{1/1}$, $a_{3/2} = \tau a_{2/1} = \tau^2 a_{1/1}$, usw. [62]. Alle diese kubischen Approximanten kristallisieren in den Raumgruppen $Pm\bar{3}$, $Pm3$ oder auch $Im\bar{3}$, die alle Untergruppen der ikosaedrischen Gruppe darstellen. Daher ist es möglich bei diesen kubischen Approximanten die rationale Fibonacci-Zahl p/q zu berechnen^{IV}. Eine solche Berechnung, die auf theoretischen Arbeiten von Gratias et al. basiert [96], [97], kann bei der kubischen R-Phase aufgrund ihrer Raumgruppe nicht durchgeführt werden. Man kann also in diesem Fall nicht von einer rationalen Fibonacci-Zahl p/q sprechen. Deshalb kann die Struktur der R-Phase nicht als eine sogenannte p/q -Projektion einer 6-dimensionalen Struktur definiert werden.

Hinsichtlich dieser eng gefaßten Definition stellt die kubische R-Phase keinen rationalen p/q -Approximant der zugehörigen ikosaedrischen Phase im System Zn-Mg-Er dar. Dies bedeutet aber nicht, daß die R-Phase generell kein Approximant des ikosaedrischen Systems Zn-Mg-Er ist. Als Approximanten werden ganz allgemein kristalline Verbindungen bezeichnet, die mit den zugehörigen Quasikristallen verwandt sind. In den vergangenen Abschnitten wurde die enge strukturelle Verwandtschaft der kubischen R-Phase mit der ikosaedrischen Phase im System Zn-Mg-Er durch elektronenmikroskopische Untersuchungen demonstriert. Diese Strukturverwandtschaft entsteht durch die ikosaedrischen Cluster, die in der Struktur der R-Phase gefunden wurden. Wie bei der Strukturuntersuchung der R-Phase gezeigt wurde, bestehen die ikosaedrischen Cluster aus acht sich durchdringenden ikosaedrischen Einheiten, die aus der Symmetrieeoperation $\bar{4}$ resultieren. Es ist deshalb denkbar, daß das Symmetrie-

^{IV} siehe auch Abschnitt 2.4.

element $\bar{4}$ durch diese ikosaedrischen Cluster in die ikosaedrische Gruppe $Fm\bar{3}5$ eingeführt werden kann.

Der durchschnittliche Radius der ikosaedrischen Einheiten beträgt etwa 3.6 Å. Die Struktur der R-Phase ist aber nicht durch große ikosaedrische Cluster charakterisiert. Schon bei der zweiten Koordinationsschale wird die Struktur der Cluster komplex, so daß es nicht möglich ist die aufeinanderfolgenden Koordinationsschalen voneinander zu trennen und geometrisch zu charakterisieren. Dies ist in völliger Übereinstimmung mit der Struktur der hexagonalen A-Phase im System Zn-Mg-Y. Auch dort verhindert die Komplexität der Cluster eine geometrische Interpretation der Koordinationsschalen. Somit spricht die Strukturuntersuchung der R-Phase auch dafür, daß die Bildung des quasikristallinen Systems in Zn-Mg-(Y,Er) nicht durch große ikosaedrische Cluster, wie z.B. der Bergman-Cluster erfolgt. An dieser Stelle sollte betont werden, daß während der Strukturuntersuchung der R-Phase versucht wurde, eine Struktur mit dem Bergman-Cluster aufzubauen. Aufgrund der Symmetrie der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ gibt es keinen ausreichenden Platz, damit der Bergman-Cluster gebildet wird. Der Durchmesser des Bergman-Clusters beträgt etwa 16.8 Å. Der Abstand aber zwischen den symmetrieunabhängigen Positionen (0,0,0) und (1/2,0,0) in der kubischen Zelle ist 10.1 Å groß. Deshalb führte dieser Versuch zu keiner Konvergenz der Rietveldverfeinerung, so daß die Existenz von Bergman-Clustern in der Struktur der R-Phase auszuschließen ist.

4.3 Die rhomboedrische M-Phase

Bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen der kubischen R-Phase ist in den Elektronenbeugungsbildern nach einiger Zeit zwischen der nullten und der ersten Laue-Zone eine zusätzliche Laue-Zone aufgetreten. Diese Änderung im Beugungsmuster hat in der gleichen Probe stattgefunden, ohne daß vorher eine thermische Behandlung der Probe unternommen wurde^V. Eine sorgfältige Auswertung der Beugungsbilder nach der Delaunay-Reduktion hat gezeigt, das es sich dabei um eine rhomboedrische Phase mit großen Gitterparametern handelt, die im folgenden M-Phase genannt wird. Sie entsteht aus der kubischen R-Phase bei Verdoppelung des reduzierten Volumens. Die M-Phase stellt eine geordnete Überstruktur der kubischen R-Phase dar. Ihre Untersuchung mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie sowie Röntgenpulverdiffraktometrie ist Gegenstand der nächsten Abschnitte.

4.3.1 Elektronenbeugungsuntersuchung der M-Phase

Bei der kubischen R-Phase handelt es sich um eine metastabile Phase, die sich zu einer rhomboedrischen Phase ordnet. Die rhomboedrische M-Phase hat sich in den Elektronenbeugungsbildern durch das Auftreten einer zusätzlichen Laue-Zone bemerkbar gemacht. Abb. 4.25 vergleicht das Elektronenbeugungsbild der kubischen R-Phase entlang der 4-zähligen Achse mit

^VDas Probenmaterial an dem zuerst die R-Phase detektiert wurde, war bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

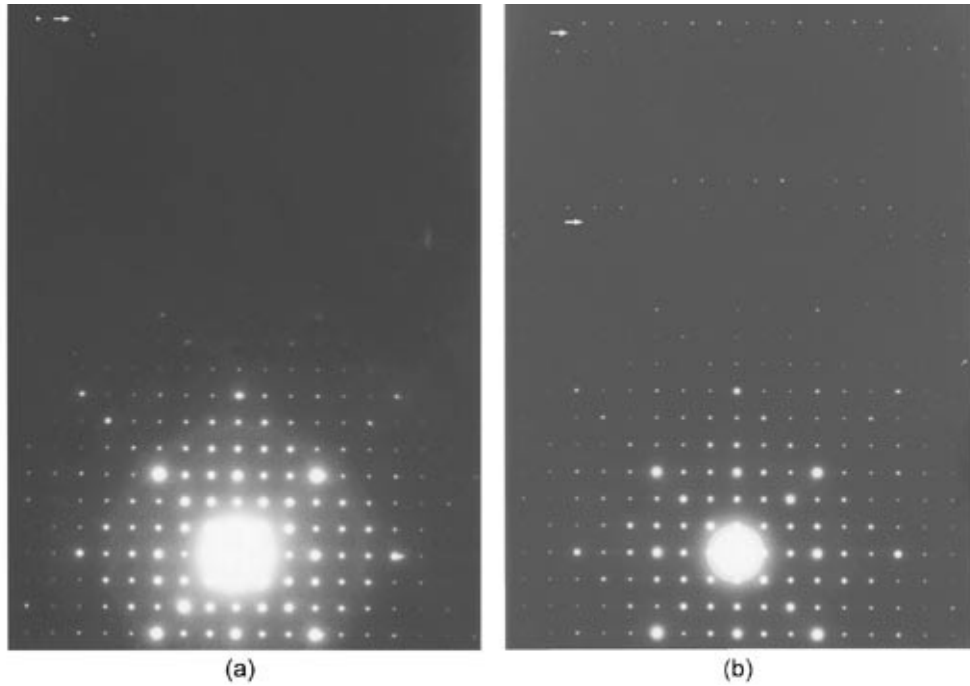


Abbildung 4.25: Elektronenbeugungsbild (a) der kubischen R-Phase entlang der $[001]$ -Zone und (b) der rhomboedrischen M-Phase entlang der $[841]$ -Zone. Die zusätzliche Laue-Zone ist deutlich zu sehen.

dem Elektronenbeugungsbild der rhomboedrischen M-Phase entlang der $[841]$ -Zone. Beide Beugungsbilder stammen aus der gleichen Probe. Deutlich ist in Abb. 4.25b die zusätzliche Laue-Zone zu sehen, die nach einiger Zeit zwischen der nullten und der ersten Laue-Zone aufgetreten ist. Die Elektronenbeugungsbilder der R-Phase entlang der $[112]$ -Zone und der M-Phase entlang der $[2\bar{8}1]$ -Zone sind in Abb. 4.26 gezeigt.

Daran erkennt man ebenfalls die zusätzliche Laue-Zone, die die rhomboedrische M-Phase charakterisiert. Das Auftreten der zusätzlichen Laue-Zone kommt dadurch zustande, daß das reduzierte Volumen der rhomboedrischen M-Phase doppelt so groß ist wie das reduzierte Volumen der kubischen R-Phase. Der Zusammenhang zwischen der R- und M-phase wird durch folgende Transformationsmatrix^{VI} beschrieben

$$\begin{pmatrix} a_r \\ b_r \\ c_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_c \\ b_c \\ c_c \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

^{VI}Dabei basiert die Transformationsmatrix auf einem hexagonalen Koordinatensystem.

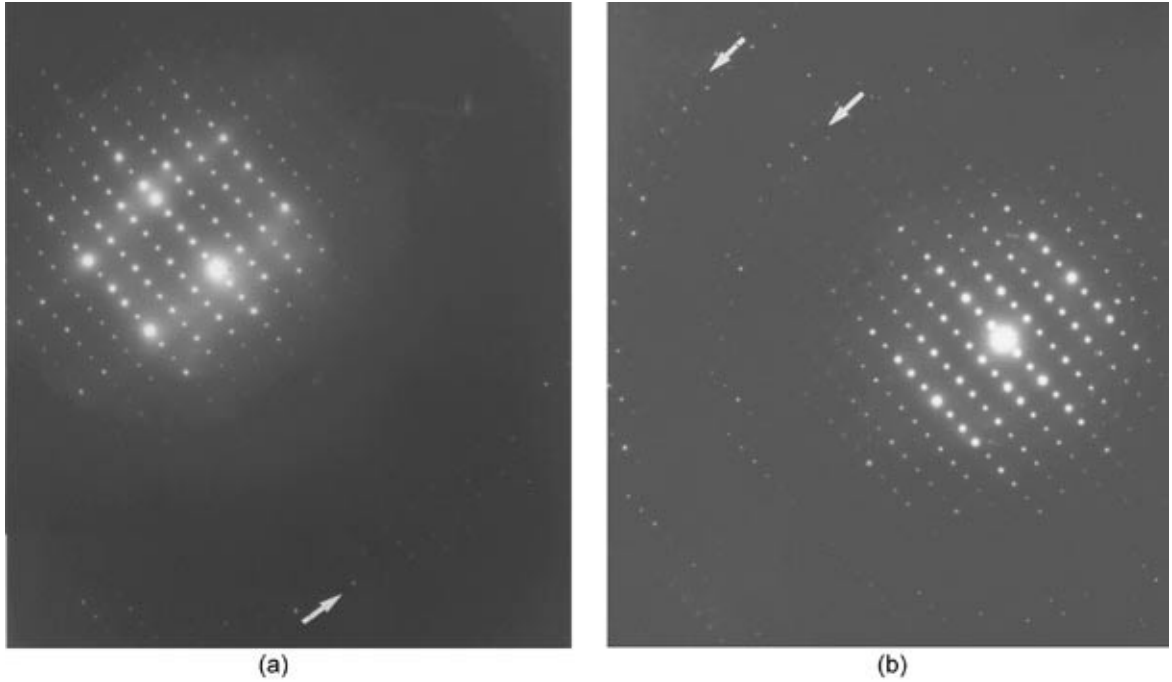


Abbildung 4.26: Elektronenbeugungsbild der kubischen R-Phase entlang der $[112]$ -Zone und der rhomboedrischen M-Phase entlang der $[\bar{2}\bar{8}1]$ -Zone. Auch in dieser Projektion ist die zusätzliche Laue-Zone deutlich zu sehen.

Somit erhält man für die Gitterparameter der M-Phase mit $a_c = b_c = c_c = a_0 = 20.20 \text{ \AA}$

$$\begin{cases} a_r = (\sqrt{2}/2) \cdot 20.20 \text{ \AA} = 14.28 \text{ \AA} \\ b_r = (\sqrt{2}/2) \cdot 20.20 \text{ \AA} = 14.28 \text{ \AA} \\ c_r = (2 \cdot \sqrt{3}) \cdot 20.20 \text{ \AA} = 69.97 \text{ \AA} \end{cases} ; \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 90^\circ \\ 90^\circ \\ 120^\circ \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Der Zusammenhang zwischen der flächenzentrierten kubischen Zelle der R-Phase und der Elementarzelle der rhomboedrischen M-Phase wird in Abb. 4.27 erläutert. Dargestellt sind dabei $3 \times 3 \times 3$ -flächenzentrierte kubische Elementarzellen in allen drei Raumrichtungen. Die Elementarzelle der M-Phase entsteht nun durch die halben Flächendiagonalen $(-1/2 \ 0 \ 1/2)$, $(1/2 \ -1/2 \ 0)$ sowie durch die doppelte Raumdiagonale $2 \cdot (111)$. Die halben Flächendiagonalen $(-1/2 \ 0 \ 1/2)$ und $(1/2 \ -1/2 \ 0)$ entsprechen den Gitterkonstanten a_r und b_r der M-Phase, während die doppelte Raumdiagonale $2 \cdot (111)$ der Gitterkonstante c_r entspricht.

Wie bereits erwähnt wurde stellt die M-Phase eine geordnete Überstruktur der metastabilen kubischen R-Phase dar. In Abschnitt 4.2.1 wurde gezeigt, daß die R-Phase in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ kristallisiert. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Struktur der rhomboedrischen M-Phase ebenfalls kein Inversionszentrum enthält, d.h. nicht zentrosymmetrisch ist. Deshalb bleibt als einziger Kandidat zur Symmetriebeschreibung der Struktur die Raumgruppe $R3m$. Diese Vermutung wurde durch konvergente Elektronenbeugungsuntersuchungen an der

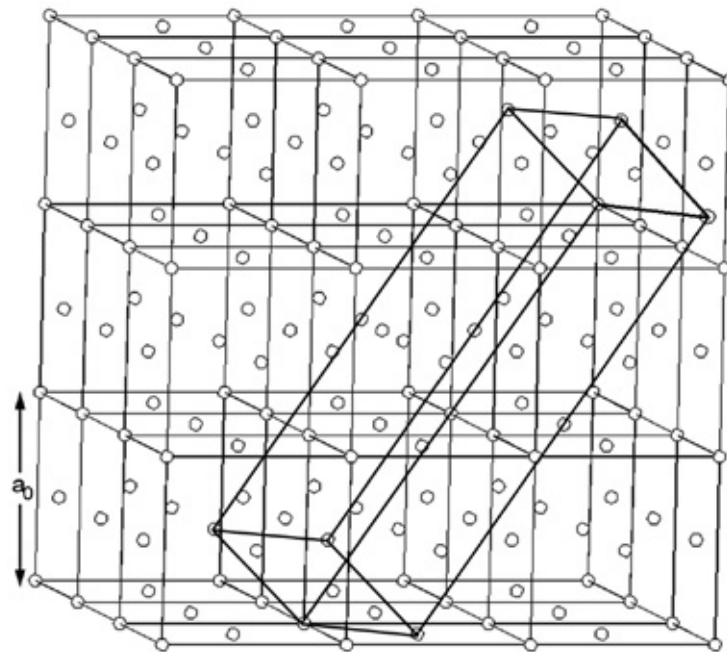


Abbildung 4.27: Zusammenhang zwischen der fcc-Elementarzelle der R-Phase und der Elementarzelle der M-Phase.

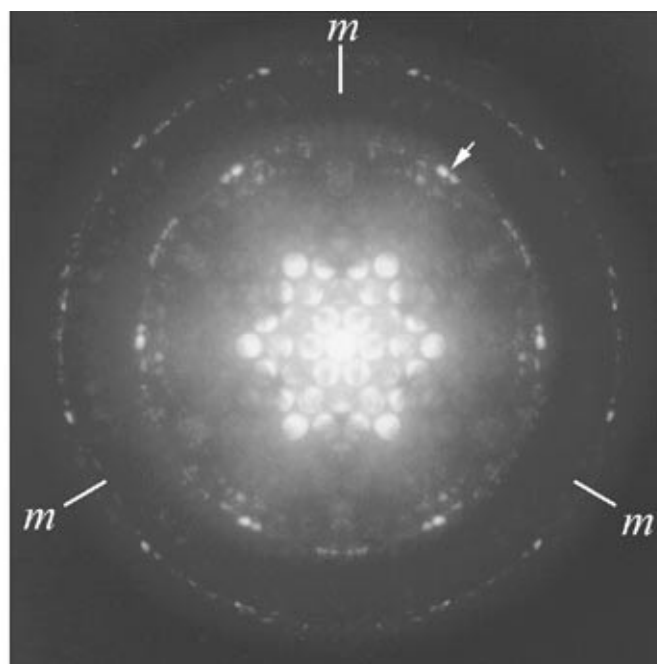


Abbildung 4.28: Konvergentes Beugungsbild der M-Phase entlang der $[0001]$ -Zone zur Bestimmung der Raumgruppe. Die zusätzliche Laue-Zone ist durch den Pfeil angedeutet.

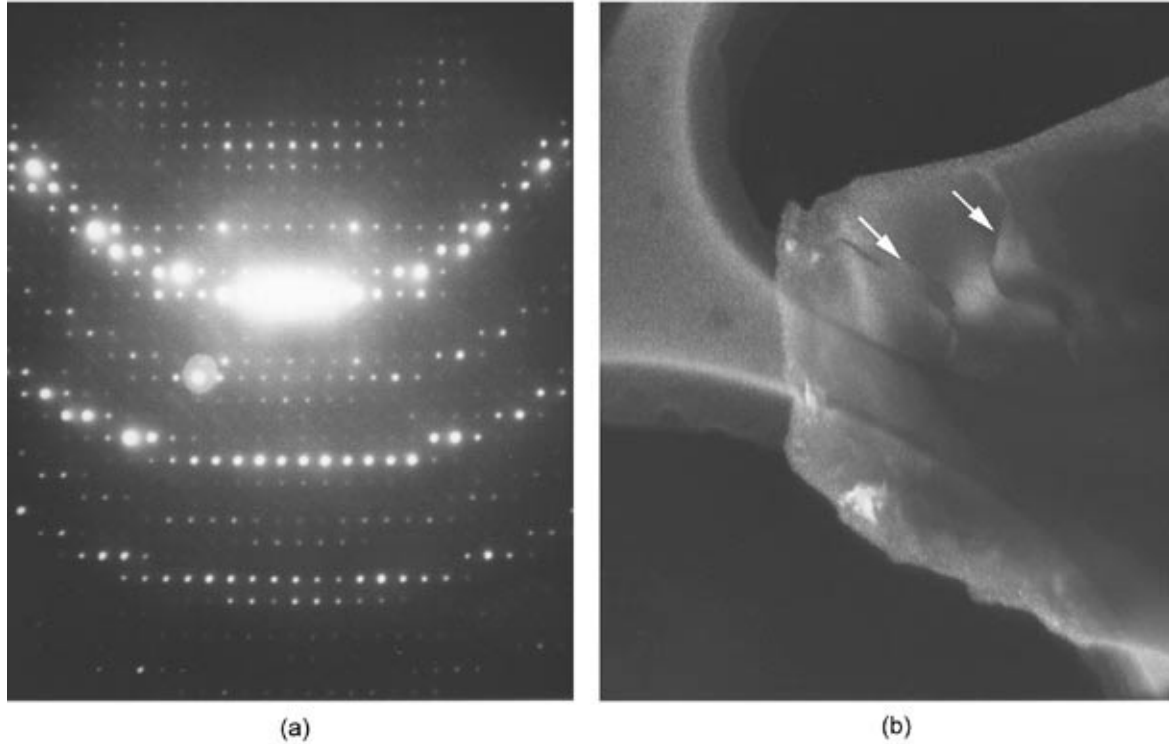


Abbildung 4.29: Dunkelfelduntersuchung der Antiphasen-Domänen: (a) Der durch den Kreis eingezeichnete Reflex aus der zusätzlichen Laue-Zone hat zur (b) Dunkelfeldaufnahme beigetragen. Die Pfeile zeigen die Antiphasen-Domänen-Grenzen.

M-Phase bestätigt, wie in Abb. 4.28 gezeigt wird. Das konvergente Beugungsbild der $[0001]$ -Zone zeigt eine perfekte 3-zählige Rotationssymmetrie sowie Spiegelsymmetrie, die mit m angedeutet wird. Die Punktgruppe $\bar{3}m$ ist ausgeschlossen, denn sonst würde das konvergente Beugungsbild durch 6-zählige Rotationssymmetrie charakterisiert sein. Somit ist die Raumgruppe der rhomboedrischen M-Phase $R3m$, wie schon aufgrund der Raumgruppe der kubischen R-Phase vermutet wurde. Die aufgrund der Verdoppelung der reduzierten Zelle auftretende Laue-Zone ist in der Abb. 4.28 deutlich zu erkennen (Pfeil). Sie ist neben der nullten Laue-Zone ebenfalls durch die 3-zählige Rotationssymmetrie charakterisiert.

Betrachtet man das konvergente Beugungsbild der kubischen R-Phase entlang der 3-zähligen Achse in Abb. 4.24a, dann sieht man, daß die zusätzliche Laue-Zone nicht mehr vorhanden ist. Hier sieht man also noch einmal wie sich die kubische R-Phase durch Ordnungsprozesse zur rhomboedrischen M-Phase transformiert. Solche Ordnungsprozesse sind meistens mit der Ausbildung von strukturellen Domänen verbunden. Eine Ausbildung von Domänen wurde mit der Methode der Dunkelfeldabbildung untersucht. Dabei wurde bei allen Untersuchun-

gen der Kristall leicht gekippt, um die Intensität der Reflexe in der zusätzlichen Laue-Zone zu erhöhen. Zur Abbildung im direkten Raum hat nun einer der stärksten Reflexe der zusätzlichen Laue-Zone beigetragen, der durch die Objektivaperturblende selektiert wurde.

In den durch die Dunkelfeldmethode gewonnenen Abbildungen waren Antiphasen-Domänen zu sehen. Antiphasen-Domänen können in Überstrukturen entstehen, wenn bei deren Ausbildung die Ordnung der Struktur in verschiedenen Bereichen in einem anderen "Takt" einsetzt. Die Bildung der Antiphasen-Domänen ist in Abb. 4.29 gezeigt. Dabei wurde zuerst der Kristall leicht gekippt und der durch den Kreis gekennzeichnete Reflex der zusätzlichen Laue-Zone durch die Objektivaperturblende selektiert. Beim Beugungsbild in Abb. 4.29a handelt es sich um die [111]-Zone. Die durch diesen Reflex gewonnene Dunkelfeldaufnahme ist in Abb. 4.29b gezeigt. Die Bildung der Antiphasen-Domänen ist mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Antiphasen-Domänen entstehen durch die Verschiebung der Elementarzelle der rhomboedrischen M-Phase um eine Elementarzelle der kubischen R-Phase entlang der [111]-Richtung. Bei den Dunkelfelduntersuchungen wurden auch Dunkelfeldbilder mit Reflexen der nullten Laue-Zone aufgenommen. Da in der nullten Laue-Zone die kubische von der rhomboedrischen Phase nicht unterschieden werden kann, waren in diesen Dunkelfeldaufnahmen keine Antiphasen-Domänen zu sehen. Dies spricht auch dafür, daß die Ausbildung von Antiphasen-Domänen durch die Ordnungsprozesse der kubischen Phase zustandekommt.

Diskussion

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß die kubische R-Phase sich zu einer rhomboedrischen Phase ordnet. Die Raumgruppe der rhomboedrischen M-Phase ist $R3m$ und stellt somit eine Untergruppe der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ der R-Phase dar. Eine solche Symmetrierniedrigung ist meistens mit einer Aufspaltung von bestimmten "kubischen" Reflexen im Pulverdiffraktogramm verbunden.

Eine Aufspaltung von Reflexen wurde aber für den ganzen Winkelbereich nicht beobachtet. Stattdessen sind die Pulverdiffraktogramme der M-Phase dadurch charakterisiert, daß bestimmte "kubische Reflexe" im kleinen Winkelbereich ihre Intensität ändern. Eine solche Intensitätsänderung von bestimmten Reflexen, zeigt das Pulverdiffraktogramm in Abb. 4.30a, das bei Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha_1$ Strahlung gemessen wurde. Die der kubischen R-Phase zugeordneten 111- und 200-Reflexe sind bei $2\theta_{111} = 7.570^\circ$ bzw. $2\theta_{200} = 8.743^\circ$ zu erwarten. Wie man aber in der Abb. 4.30a sieht, sind bei diesen 2θ -Werten keine Reflexintensitäten zu sehen.

Betrachtet man hingegen das Pulverdiffraktogramm der kubischen R-Phase in Abb. 4.30b, das ebenfalls mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ Strahlung gemessen wurde, dann ist sowohl der 111- als auch der 200-Reflex deutlich zu sehen (Pfeile). Ferner sind im Pulverdiffraktogramm der rhomboedrischen M-Phase (Abb. 4.30a) keine Linien zu sehen, die eindeutig den Reflexen der zusätzlichen Laue-Zonen zuzuordnen sind. Ansonsten ist das Pulverdiffraktogramm dem der

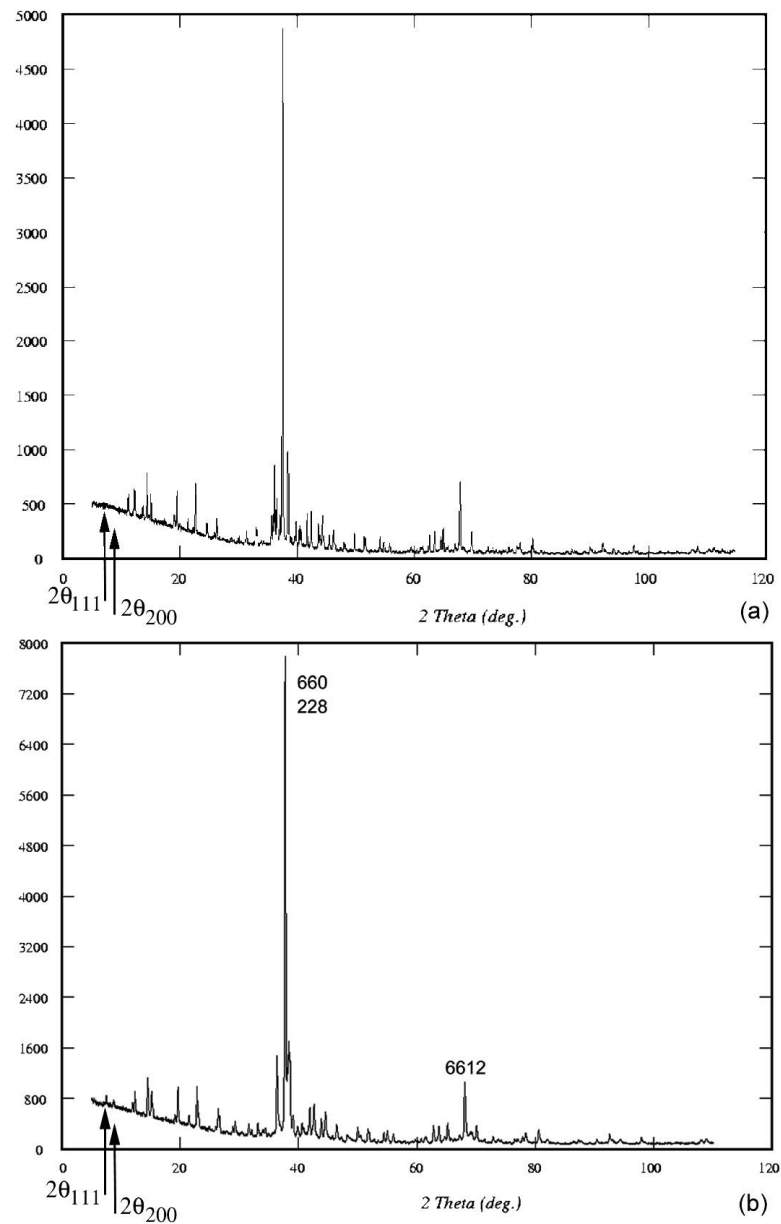


Abbildung 4.30: Pulverdiffraktogramm (a) der rhomboedrischen M-Phase und (b) der kubischen R-Phase bei Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha_1$ Strahlung.

kubischen R-Phase sehr ähnlich. Dies spricht wiederum dafür, daß die rhomboedrische M-Phase der kubischen R-Phase sehr ähnlich ist und eine Überstruktur der R-Phase darstellt. Da bei der M-Phase keine Einkristalldaten gemessen werden können, ist eine Strukturbestimmung allein nur aus Pulverdaten durch die Rietveldmethode sehr schwierig. Dies liegt daran, daß die asymmetrische Einheit der rhomboedrischen M-Phase eine um den Faktor vier

größere Anzahl von symmetrieunabhängigen Atomen enthält als die der kubischen R-Phase. Dieser Faktor kommt durch die Ordnung bzw. durch die Anzahl der Symmetrieoperationen der Punktgruppen beider Phasen zustande. Sie beträgt nämlich bei der Punktgruppe $3m$ der rhomboedrischen M-Phase 6, während sie bei der Punktgruppe $\bar{4}3m$ der kubischen R-Phase 24 beträgt. Da die Anzahl der symmetrieunabhängigen Atome in der kubischen R-Phase 18 beträgt, ist bei der Rietveldverfeinerung des Strukturmodelles der rhomboedrischen M-Phase mit 72 symmetrieunabhängigen Atome zu rechnen. Ein Strukturmodell mit einer so großen Anzahl von symmetrieunabhängigen Atomen läßt sich aber allein nur aus Pulverdaten nicht verfeinern.

Daher ist eine Einkristallzüchtung der M-Phase von besonderem Interesse, weil dadurch eine Strukturaufklärung mittels Synchrotronstrahlung an Einkristalldaten ermöglicht wird. Eine Strukturaufklärung der M-Phase ist von enormer Bedeutung, da sie zeigen wird, ob die Struktur neben der Struktur der hexagonalen A-Phase und der kubischen R-Phase ebenfalls keine großen ikosaedrischen Cluster enthält. Wenn dies der Fall ist, dann wird die Strukturaufklärung die Schlußfolgerung dieser Arbeit unterstützen, daß nämlich die ikosaedrische Phase im System Zn-Mg-(Y,Er) nicht durch große ikosaedrische Cluster gebildet wird.

Kapitel 5

Strukturelle Untersuchungen der ikosaedrischen Phasen im System Zn-Mg-(Y,Er)

Die Existenz einer stabilen ikosaedrischen Phase im System Zn-Mg-(Y,SE) wurde zuerst von Luo et al. im Jahr 1993 berichtet [98]. Dabei wurde als Seltene Erden (SE) eine Mischung aus mehreren nicht isolierten SE-Elementen verwendet. Die quasikristalline Phase, die einen hohen Anteil von Mg enthielt (etwa 90 wt%), entstand an den Korngrenzen des Gefüges bzw. innerhalb eines Eutektikums. Die Korngröße lag dabei in der Größenordnung vom 0.5 μm . Kurze Zeit später erschien eine Publikation von Niikura et al. über flächenzentriert ikosaedrische (fci) Quasikristalle im selben ternären System [99]. Die fci-Phasen für die Systeme Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Er, Zn-Mg-Ho, Zn-Mg-Tb, Zn-Mg-Dy entstanden über langsame Abkühlung einer $\text{Zn}_{50}\text{Mg}_{45}\text{SE}_5$ -Schmelze in einem Bornitridtiegel unter Ar-Atmosphäre. Die Proben wurden anschließend bei 300 °C 48h lang in einer verschlossenen Quarzampulle getempert.

Die Autoren haben vermutet, daß es sich bei der fci-Phase um die bereits von Padezhnova et al. im Jahr 1982 erwähnte Z-Phase handelt [100]. Padezhnova et al. haben bei der Untersuchung des Phasendiagramms Zn-Mg-Y die Z-Phase mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Zn}_6\text{Mg}_3\text{Y}_1$ entdeckt, die sie für kristallin hielten und deren Struktur sie nicht bestimmen konnten. Die Existenz einer einfachen ikosaedrischen Phase (si) wurde durch intensivere Untersuchungen ebenfalls von Niikura et al. berichtet [101]. Die si-Phase entstand durch Abschrecken einer $\text{Zn}_{50}\text{Mg}_{45}\text{SE}_5$ -Schmelze für die Seltenen Erden Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu und Y, während für die Seltenen Erden La, Ce, Pr und Pr eine amorphe Phase synthetisiert war. Dabei wurde berichtet, daß die si-Phase durch Aufheizen auf etwa 450 °C in die fci-Phase umwandeln kann.

Die Züchtung von Einkristallen der ikosaedrischen Phase in Zn-Mg-Y mit einem Durchmes-

ser von einem cm wurde aber erst ermöglicht, als Langsdorf im Rahmen seiner Dissertation das primäre Kristallisationsfeld der ikosaedrischen Phase in einer systematischen Untersuchung des Phasendiagramms bestimmt hat [81], [82]. Die Lage und Ausdehnung des primären Kristallisationsfeldes der ikosaedrischen Phase ist in Abb. 5.1 in einem Ausschnitt aus dem ternären Konzentrationsdreieck Zn-Mg-Y eingezeichnet.

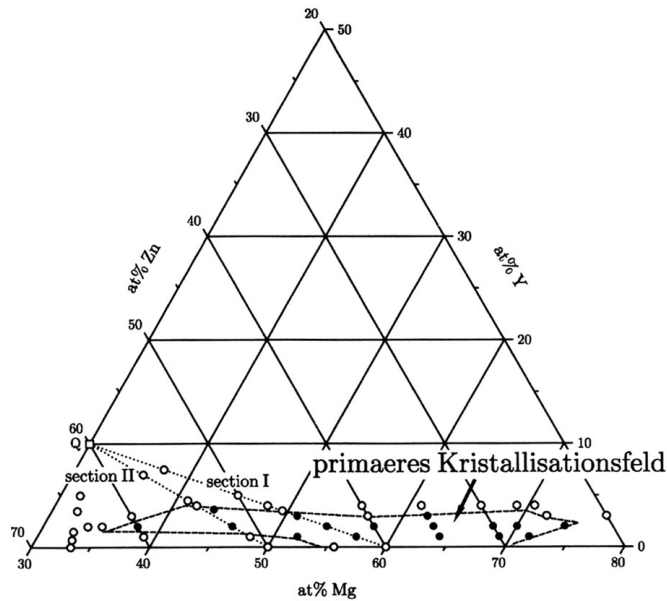


Abbildung 5.1: Lage und Ausdehnung des primären Kristallisationsfeldes der ikosaedrischen Phase im System Zn-Mg-Y (aus [82]).

Man sieht, daß das primäre Kristallisationsfeld nicht in Bereiche über 4 at% Y-Gehalt reicht. Die Einkristallzüchtung aus der Schmelze hat aus dem primären Kristallisationsfeld heraus stattgefunden. Innerhalb des primären Kristallisationsfeldes (schwarze Punkte) wurde eine Ausgangszusammensetzung gewählt, die möglichst nah an der tatsächlichen Zusammensetzung $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ (Q-Punkt in der Abb. 5.1) der ikosaedrischen Phase liegt^I. Dabei hat sich gezeigt, daß eine Ausgangszusammensetzung von etwa $\text{Zn}_{53.5}\text{Mg}_{43}\text{Y}_{3.5}$ die Einkristallzüchtung begünstigt. Außerdem wurde ein Zusammensetzungsbereich gefunden, innerhalb dessen die Struktur sich von flächenzentriert ikosaedrisch nach einfach ikosaedrisch ändert.

Die Existenz beider Strukturtypen konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigt werden [46], [103]. Dabei wurden ikosaedrisch quasikristalline Verbindungen $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30+x}\text{Y}_{10-x}$ mit $0 \leq x \leq 4$ durch hochauflösende Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung systematisch untersucht. Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, ist die Struktur bei $x = 4$ einfach

^IDie Existenz von stabilen Quasikristallen bei dieser Stöchiometrie konnte in der gleichen Zeit auch von Tsai et al. bestätigt werden [102].

ikosaedrisch, während sich bei $x = 0$ eine flächenzentrierte ikosaedrische Struktur ausbildet. Die Ergebnisse einer simulierten Dunkelfeldabbildung zeigen, daß im Zusammensetzungsbereich $x \leq 3$ fci-Domänen in einer si-Matrix entstehen. Die Bildung von fci-Domänen, die durch eine Fluktuation des Chemismus zustandekommen, sind mit orts aufgelöster EELS-Elementanalysen (GIF) untersucht.

Gegenstand dieses Kapitels sind auch hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen der fci-Phase im System Zn₆₀Mg₃₀Er₁₀. Ergebnisse der Substitution von Y durch Er auf den Bildkontrast werden dargelegt und diskutiert. Darüber hinaus wird ein Strukturmodell präsentiert, das auf der Basis der Schnittprojektionsmethode entwickelt wurde.

5.1 Strukturänderung (fci \leftrightarrow si) in i-Zn₆₀Mg_{30+x}Y_{10-x}

Durch die systematische Untersuchung des Phasendiagramms der ikosaedrischen Phase in Zn-Mg-Y von Langsdorf et al. [81], [82], konnten Lage und Ausdehnung des primären Kristallisationsfeldes vollständig bestimmt und im Rahmen einer Zusammenarbeit für strukturelle Untersuchungen durch die hochauflösende Elektronenmikroskopie in der vorliegenden Arbeit herangezogen werden. Abb. 5.2 zeigt zunächst hochaufgelöste Aufnahmen und die dazugehörigen Elektronenbeugungsbilder der fci-Phase entlang aller prominenten Zonen.

Die Elektronenbeugungsbilder sind charakterisiert durch scharfe Beugungsreflexe, deren Skalierung nach dem goldenen Schnitt τ erfolgt. Außer den scharfen Beugungsreflexen erkennt man keine Verbreiterung bzw. Diffusität in dem Beugungsmuster. Die scheinbare Reflexverbreiterung im Beugungsmuster entlang der 5- und der 3-zähligen Achse (Abb. 5.2b,c) kommt durch Überbelichtung der Probe zustande. Eine andere charakteristische Eigenschaft der Beugungsaufnahmen äußert sich durch die Ausrichtung der Beugungsreflexe. Betrachtet man nämlich die Beugungsaufnahmen entlang verschiedener Blickrichtungen, dann sieht man, daß die Beugungsreflexe entlang einer Linie liegen und keine "zigzag"-Struktur aufweisen. Alle diese Merkmale sprechen für eine hochgeordnete quasikristalline Struktur mit einer hohen Qualität.

Die HRTEM-Untersuchungen haben eindeutig gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen Struktur und chemischer Zusammensetzung des ikosaedrischen Zn₆₀Mg_{30+x}Y_{10-x} Systems mit $0 \leq x \leq 4$ besteht. Dabei war die Ausbildung von fci und si am deutlichsten in den Beugungsbildern sowie in den hochaufgelösten Aufnahmen entlang der 2-zähligen Achse zu sehen. Abb. 5.3a zeigt das Beugungsbild entlang der 2-zähligen Achse der fci-Phase, die durch den höchsten Y-Gehalt ($x = 0$) charakterisiert ist. Man erkennt nicht nur das Auftreten von zusätzlichen Reflexen sondern auch, daß die Breite der fci-Überstrukturreflexe kleiner ist im Vergleich zur Breite der Reflexe in der Abb. 5.3b, die von der ikosaedrischen Phase bei $x = 3$ stammt. Die fci-Überstrukturreflexe werden mit sinkendem Yttrium-Gehalt bei $x = 3$ zuerst diffus, um unterhalb von 7 at% Yttrium ($x = 4$) zu verschwinden, wie in Abb. 5.3c gezeigt

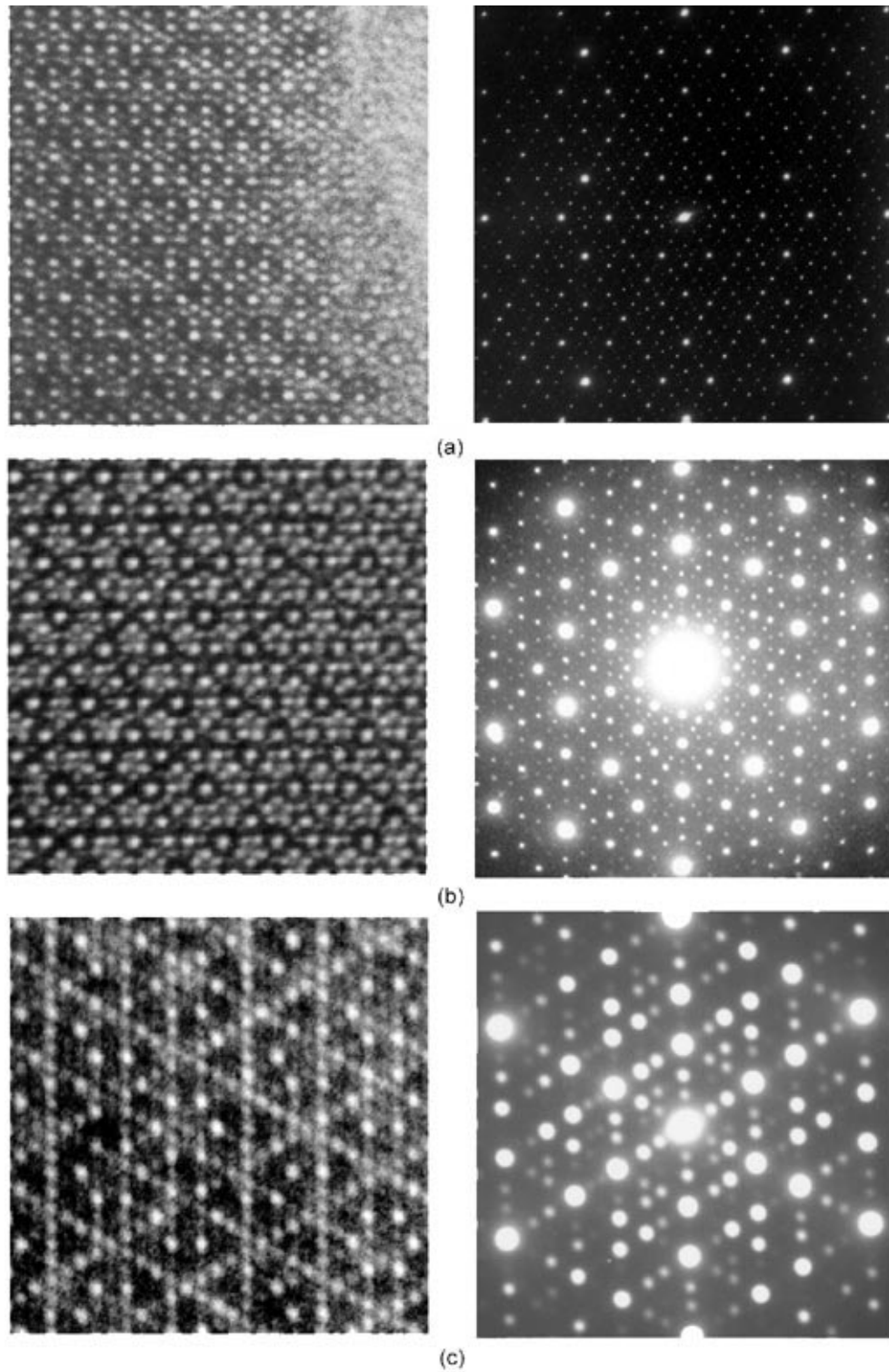


Abbildung 5.2: HRTEM-Aufnahmen und dazugehörige SAED-Bilder der fci-Phase entlang aller prominenten Zonen: (a) $[001]$ -Zone (2-zählige Achse), (b) $[1\tau 0]$ -Zone (5-zählige Achse) und (c) $[\tau^2 10]$ -Zone (3-zählige Achse).

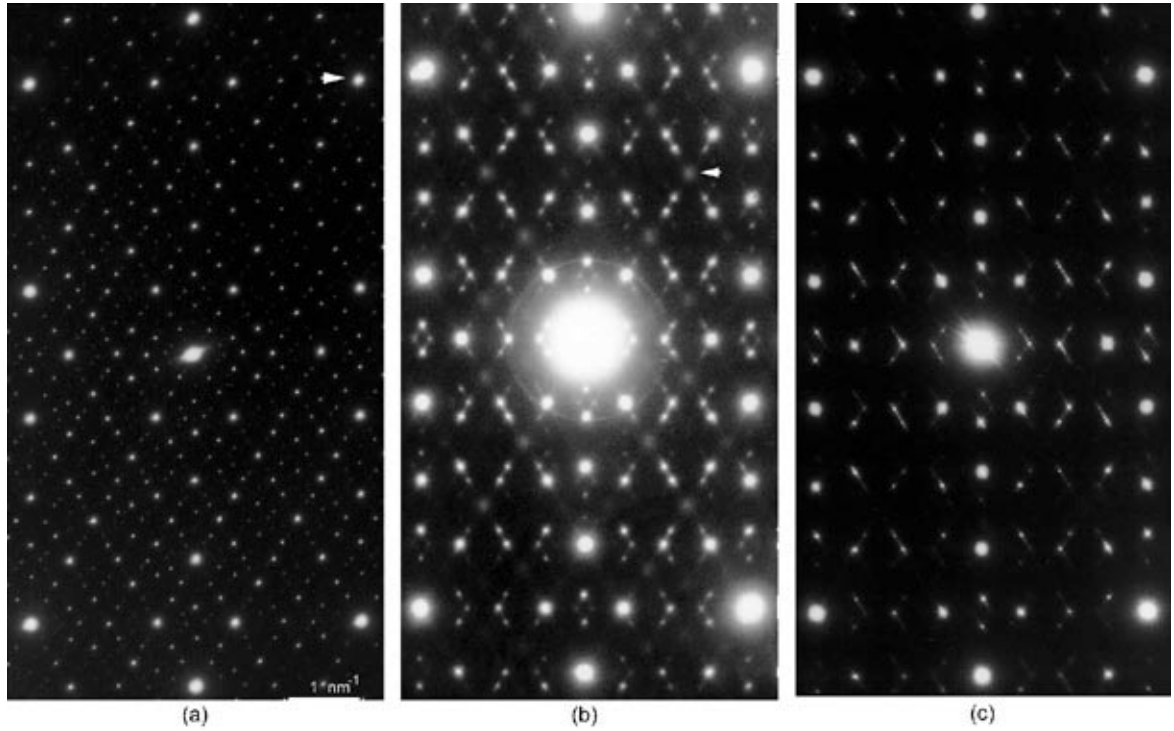


Abbildung 5.3: Elektronenbeugungsbilder der 2-zähligen Achse des ikosaedrischen $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30+x}\text{Y}_{10-x}$ Systems für verschiedene Y-Konzentrationen: (a) Die Ausbildung der fci-Phase erfolgt bei 10 at% Y ($x = 0$). Der Pfeil zeigt repräsentativ einen fundamentalen Reflex. (b) si-Phase bei 7 at% Y ($x = 3$). Die fci-Überstrukturreflexe werden diffus (Pfeil). (c) si-Phase bei 6 at% Y ($x = 4$). Die fci-Überstrukturreflexe sind verschwunden.

wird. Dabei bleiben bestimmte Reflexe unverändert. Solche Reflexe werden im folgenden als fundamentale Reflexe bezeichnet. Wie aus der Abb. 5.3 ersichtlich wird, ist die fci-Phase mit einem höheren langreichweitigen Ordnungsgrad verbunden als die si-Phase. Demzufolge verbessert die Flächenzentrierung die Perfektion der ikosaedrischen Struktur. Daher kann die fci-Phase als Überstruktur der si-Phase angesehen werden. Aufgrund der Ordnungszahl von Y ist seine Atomstreuamplitude 1.3 mal bzw. 3.25 mal größer als die des Zn- bzw. Mg-Atoms [104]. Es ist deshalb anzunehmen, daß die diffusen fci-Überstrukturreflexe bei 7 at% Y (Abb. 5.3b) mit dem Y-Gehalt stark korreliert sind. Eine EDX-Analyse der quasikristallinen Probe bei 7 at% Y hat gezeigt, daß sie einen höheren Anteil von Mg enthält, als die quasikristalline Probe mit 10 at% Y. Es wird deshalb erwartet, daß bei dieser Strukturänderung (fci \leftrightarrow si) eine Substitution von Y-Atomen durch Mg-Atomen entsprechend der Abnahme der Y-Komposition x stattfindet. Außerdem sieht man in der Abb. 5.3b, daß sich jeder diffuse Reflex von zusätzlichen Reflexen umgibt. Sie scheinen bei 6 at% Y ($x = 4$) unverändert zu bleiben, während die diffusen Reflexe verschwinden (Abb. 5.3c).

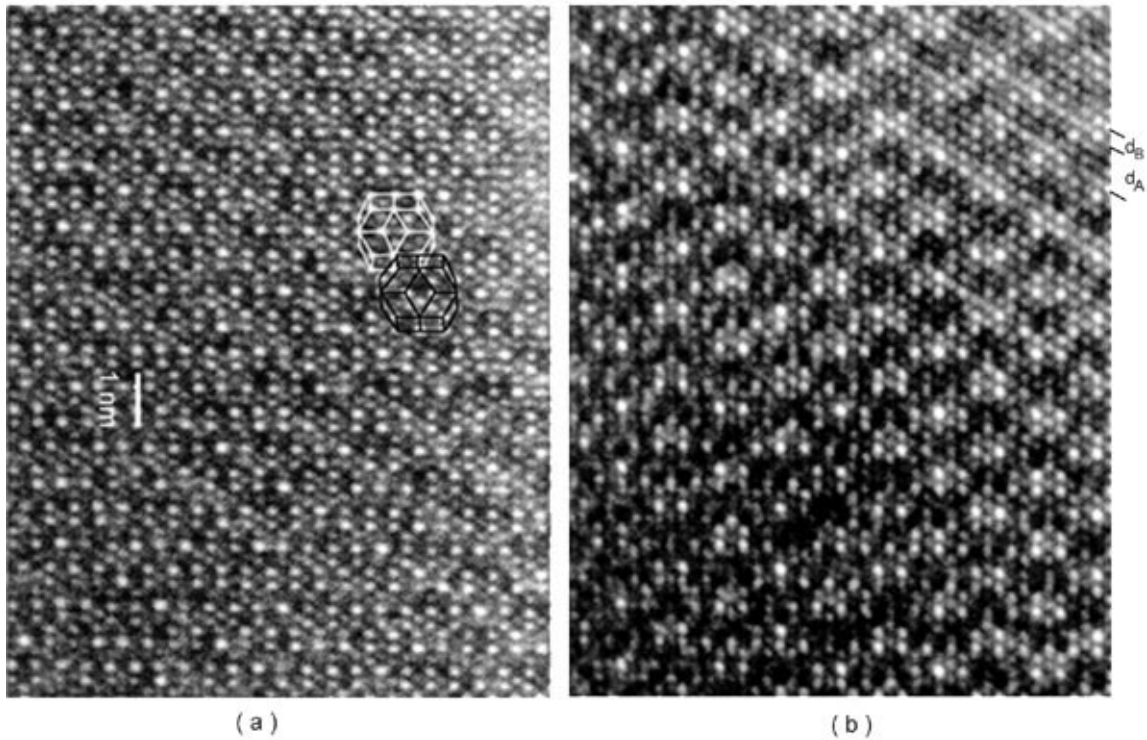


Abbildung 5.4: Hochaufgelöste Aufnahmen der 2-zähligen Achse des ikosaedrischen $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30+x}\text{Y}_{10-x}$ Systems für zwei Y-Konzentrationen: (a) fci-Phase bei 10 at% Y (entsprechend dem Beugungsbild in Abb. 5.3a). Die Projektion von zwei triakontaedrischen Einheiten nach der 2-zähligen Achse ist gekennzeichnet. (b) si-Phase bei 7 at% Y (entsprechend dem Beugungsbild in Abb. 5.3b). Eine Beschreibung des Punktmusters durch Triakontaeder ist nicht möglich.

Die Strukturänderung (fci \leftrightarrow si) äußert sich nicht nur in den Elektronenbeugungsbildern sondern auch in den hochaufgelösten Aufnahmen. Abb. 5.4a zeigt in einer hochaufgelösten Aufnahme die Projektion der fci-Struktur bei 10 at% Y ($x = 0$) entlang der 2-zähligen Achse entsprechend dem Beugungsbild in Abb. 5.3a. Das hochaufgelöste Punktmuster kann durch nach der 2-zähligen Achse projizierte Triakontaeder interpretiert werden. Dabei handelt es sich um sich durchdringende Triakontaeder mit einer Kantenlänge von etwa 5.2 Å und einem Durchmesser von etwa 14.1 Å. Die Kantenlänge des Triakontaeders stimmt recht gut mit der Quasigitterkonstante überein, die in diesem ikosaedrischen System zu 5.19 Å bestimmt wurde [99]. An dieser Stelle sei erwähnt, daß Tamura et al. durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen gezeigt haben, daß das Wachstum der fci-Phase im Zn-Mg-Y System durch eine triakontaedrische Morphologie charakterisiert ist [105]. Dabei hängt die Morpho-

logie des Wachstums stark von der chemischen Zusammensetzung der ikosaedrischen Phase ab, in der sie sich thermodynamisch stabilisiert. Ferner erkennt man, daß die interplanaren Abstände im hochaufgelösten Bild der fci-Phase (Abb. 5.4a) nach τ skaliert sind.

Betrachtet man hingegen die hochaufgelöste Aufnahme der si-Struktur in Abb. 5.4b entsprechend dem Beugungsbild in Abb. 5.3b, dann sieht man, daß eine Beschreibung des Punktmusters durch triakontaedrische Einheiten nicht mehr möglich ist. In diesem Fall kann man im hochaufgelösten Bild zwei interplanare Abstände $d_A=8.57\text{\AA}$ und $d_B=3\text{\AA}$ erkennen, die nach τ^3 skaliert sind. Eine τ^3 -Skalierung ist charakteristisch für si-Phasen [44].

An dieser Stelle sollte jedoch betont werden, daß beide hochaufgelöste Bilder in Abb. 5.4 bei etwa gleicher Dicke und in der Nähe des Scherzer-Defokus aufgenommen wurden. Somit entsprechen helle bzw. dunkle Bereiche in den HRTEM-Aufnahmen niedrigen bzw. hohen Streudichten. Die hellen und dunklen Punkte in den beobachteten Aufnahmen führen zu einer Kontrastmodulation der Netzebenen, die man aber nicht direkt aus den beobachteten Aufnahmen sehen kann. Eine Kontrastmodulation der Netzebenen konnte aber durch die Bildrekonstruktion der beiden Aufnahmen beobachtet werden, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

5.1.1 Bildrekonstruktion der HRTEM-Aufnahmen

Bei der Bildrekonstruktion der HRTEM-Aufnahmen in Abb. 5.4 wurde zuerst die Fouriertransformation berechnet. Das Ergebnis zeigt Abb. 5.5. Daran erkennt man, daß die Fouriertransformation das experimentelle Beugungsmuster bei 10 % Y (Abb. 5.3a) bzw. bei 7 % Y (Abb. 5.3b) recht gut reproduzieren kann.

Als nächstes wurden dann alle Reflexe entlang der 5-zähligen Achse sowie der 3-zähligen Achse sowohl für das berechnete Beugungsbild der fci-Phase in Abb. 5.5a als auch für das berechnete Beugungsbild der si-Phase in Abb. 5.5b selektiert. Eine Bildrekonstruktion der HRTEM-Aufnahmen wurde schließlich durch die inverse Fouriertransformation der selektierten Reflexe ermöglicht.

Abb. 5.6 vergleicht zunächst die Kontrastmodulation der Netzebenen senkrecht zur 5-zähligen Achse der fci-Phase mit der si-Phase. Das rekonstruierte Bild der fci-Phase in Abb. 5.6a zeigt eine Abfolge von Netzebenen. Die dunklen Linien existieren in einer Abfolge von 2, 3 oder $5d_B$, wobei d_B etwa 3\AA beträgt. Betrachtet man dagegen das rekonstruierte Bild der si-Phase in Abb. 5.6b, dann erkennt man ebenfalls eine Modulation von dunklen und hellen Kontrast. Bei dieser Kontrastmodulation sind aber die dunklen Linien durch eine Abfolge von 4 oder $5d_B$ charakterisiert.

Die Kontrastmodulation der Netzebenen senkrecht zur 3-zähligen Achse der fci-Phase und

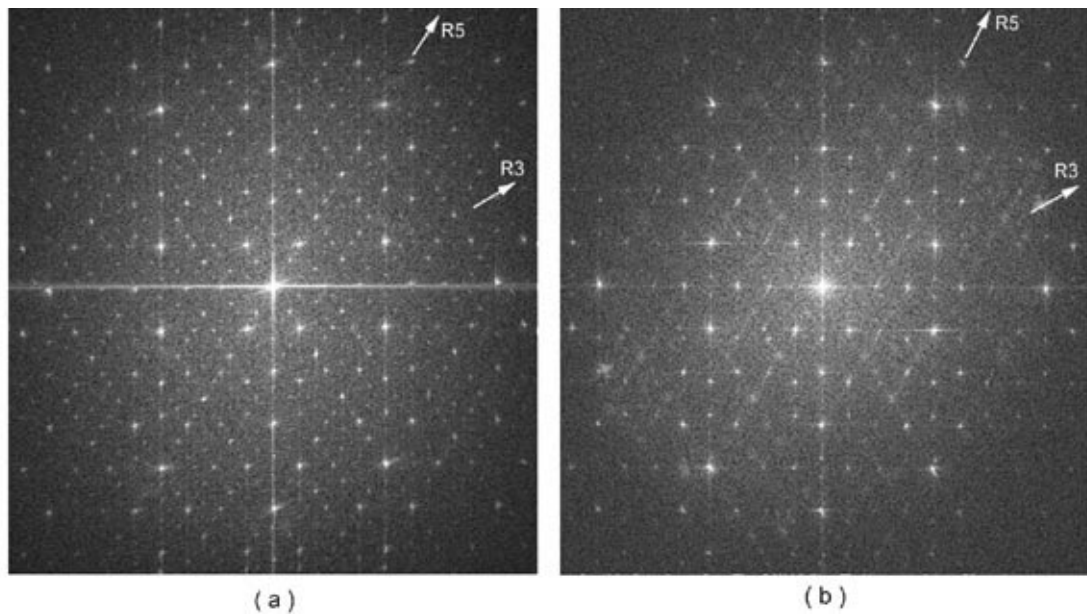


Abbildung 5.5: *Fouriertransformation (a) der HRTEM-Aufnahme in Abb. 5.4a (fci) und (b) der HRTEM-Aufnahme in Abb. 5.4b (si).*

der si-Phase ist in Abb. 5.7 gezeigt. Das rekonstruierte Bild der fci-Phase in Abb. 5.7a zeigt eine komplexe Kontrastmodulation. Im Gegensatz dazu zeigt das rekonstruierte Bild der si-Phase eine periodische Abfolge von Netzebenen, die hinsichtlich des Kontrastes nicht moduliert sind.

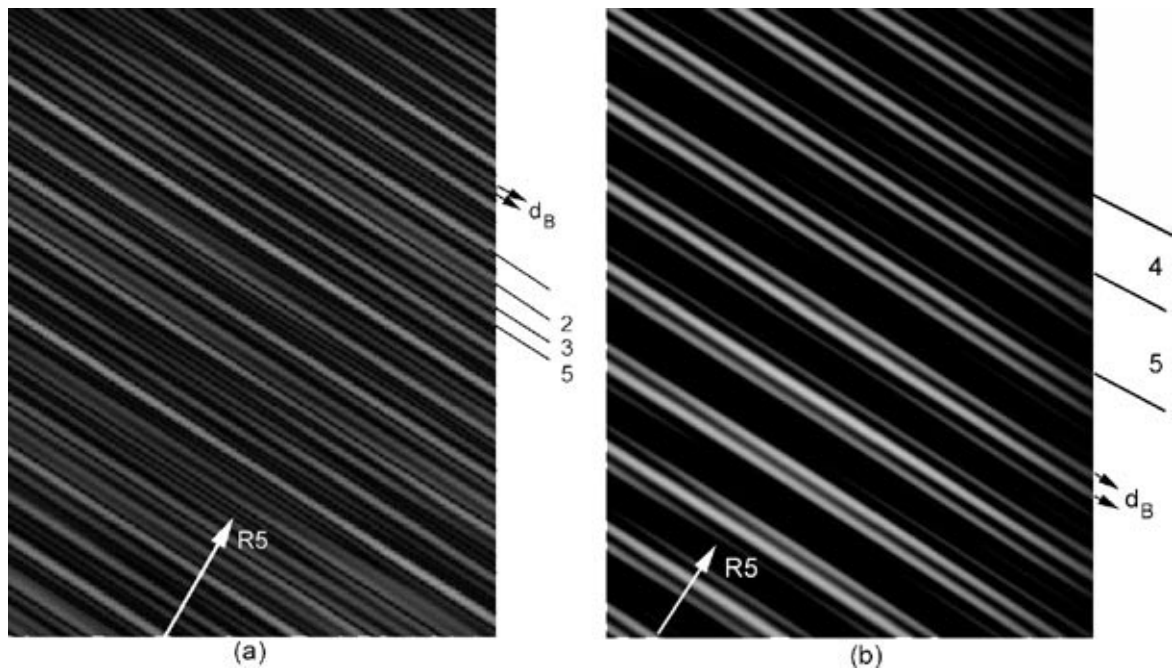


Abbildung 5.6: Bildrekonstruktion (a) der fci- und (b) der si-Phase erzeugt aus den Reflexen entlang der 5-zähligen Achse.

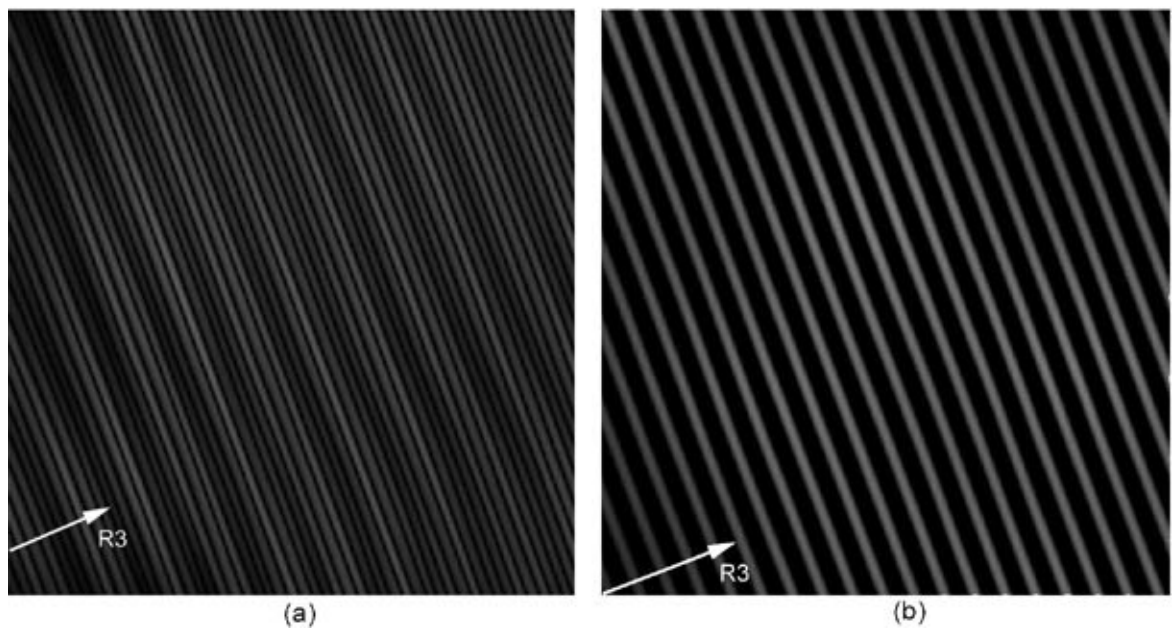


Abbildung 5.7: Bildrekonstruktion (a) der fci- und (b) der si-Phase erzeugt aus den Reflexen entlang der 3-zähligen Achse.

5.1.2 Untersuchung der diffusen Streuung in der si-Phase

Im allgemeinen kann die diffuse Streuung bei den Quasikristallen durch verschiedene physikalische Prozesse verursacht werden. So können z.B. phasonische Anregungen, chemische Unordnung oder auch die Ausbildung von Domänen zur diffusen Streuung beitragen. Die in den Elektronenbeugungsbildern der si-Phase beobachtete diffuse Streuung wird in den nächsten Abschnitten diskutiert. Dabei wird sich zeigen, daß die diffuse Streuung nicht durch die phasonische Anregung sondern durch die Ausbildung von Antiphasen-Domänen mit einer Ausdehnung von etwa 10 nm zustandekommt.

Phasonische Anregung

Bei den Quasikristallen werden im Gegensatz zu den periodischen Kristallen zwei Gitteranregungen unterschieden, für deren Charakterisierung wiederum das Hypergitter erforderlich ist. Dazu betrachtet man in Abb. 5.8 das 2-dimensionale Hypergitter, das durch den physikalischen Raum x_{\parallel} und den orthogonalen Raum x_{\perp} aufgespannt wird. Zur Vereinfachung werden auch diesmal Linien als Dekorationselemente der Quasigitterpunkte gewählt^{II}. Der erste Typ der Gitteranregung entsteht durch Verschiebungen eines Hypergitterpunktes parallel zum physikalischen Raum x_{\parallel} . Derartige Verrückungen verursacht durch das Vektorfeld $u(\vec{r})$ führen zu einer kontinuierlichen Verschiebung des entsprechenden Quasigitterpunktes entlang x_{\parallel} und werden als phononische Anregungen bezeichnet.

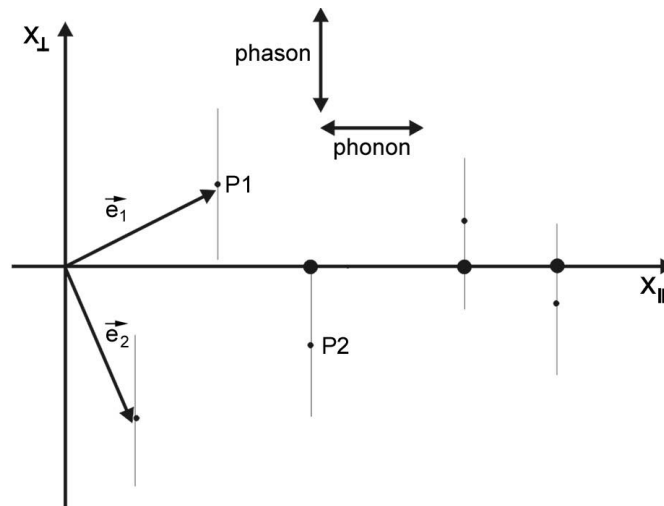


Abbildung 5.8: Veranschaulichung der phononischen und phasonischen Anregung in einem 2-dimensionalen Hypergitter.

Dagegen führen Verschiebungen verursacht durch ein Vektorfeld $w(\vec{r})$ parallel zum orthogonalen Raum x_{\perp} zu einem diskontinuierlichen Sprung der Quasigitterpunkte. Dazu betrachte

^{II} Vergleiche die Entstehung der Quasiperiodizität nach der Streifen-Projektions-Methode in Abschnitt 2.1.1

man in der Abb. 5.8 die Hypergitterpunkte P1 und P2 und stelle sich vor, daß das Vektorfeld $w(\vec{r})$ alle abgebildeten Hypergitterpunkte nach unten verschiebe. Bei einem bestimmten Verschiebungsbetrag schneidet der physikalische Raum x_{\parallel} die Dekoration des Hypergitterpunktes P1 während der Schnittpunkt von P2 verschwindet. Derartige diskontinuierliche Sprünge der Quasigitterpunkte von der einen zur anderen Position werden als phasonische Anregungen bezeichnet.

Beide Gitteranregungen haben eine Unordnung der hochgeordneten quasiperiodischen Struktur zur Folge. Diese Unordnung wird in der Dichte der Gitterpunkte wie folgt beschrieben

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{Q}} F(\vec{Q}) \exp\{i[\vec{Q} \cdot \vec{r} + \Phi(\vec{Q}, \vec{r})]\} \quad (5.1)$$

Dabei ist die durch die Gitteranregung verursachte ortsabhängige Phasenänderung $\Phi(\vec{Q}, \vec{r})$ der Dichte $\rho(\vec{r})$ gegeben durch

$$\Phi(\vec{Q}, \vec{r}) = \vec{Q}_{\parallel} u(\vec{r}) + \vec{Q}_{\perp} w(\vec{r}) \quad ; \quad \vec{Q} = (\vec{Q}_{\parallel}, \vec{Q}_{\perp}) \quad (5.2)$$

Man sieht also, daß die Phasenänderung sowohl von der phononischen $u(\vec{r})$ als auch von der phasonischen Anregung $w(\vec{r})$ verursacht werden kann. Im Prinzip führen beide Gitteranregungen zu einem Intensitätsverlust von Reflexen, die sich durch diffuse Streuung äußert. Derartige Gitteranregungen können aber für das Auftreten der Diffusität der fci-Überstrukturreflexe in Abb. 5.3b ausgeschlossen werden. Wäre eine phasonische Anregung die Ursache für diese Diffusität, dann wäre mit steigendem \vec{Q}_{\perp} eine Zunahme der diffusen Reflexbreite zu beobachten. Wie man aber an das Beugungsbild der si-Phase in Abb. 5.3b erkennen kann, bleibt die Breite der diffusen fci-Überstrukturreflexe konstant, d.h. die Breite von diesen Reflexen ist unabhängig vom Verhältnis $\sin \theta / \lambda$.

Eine phasonische Anregung kann neben der diffusen Streuung auch eine Verschiebung von Reflexen verursachen. Derartige Reflexverschiebungen von der idealen Bragg'schen Position sieht man im Elektronenbeugungsbild entlang der 5-zähligen Achse in Abb. 5.9a. Die Reflexverschiebung wird sichtbar, wenn man das Beugungsbild entlang der markierten Linien betrachtet. Außerdem ist das Beugungsmuster durch lokale Symmetriebrechungen charakterisiert. Eine solche lokale Symmetriebrechung ist repräsentativ in der durch den Kreis eingeschlossene Reflexgruppe zu sehen. Daran erkennt man, daß die eingeschlossenen schwachen Reflexe die dekadonale Koordination bzw. die Symmetrioperation $\bar{5}$ verletzen. Derartige Symmetriebrechungen wurden auch in den Beugungsbildern der ikosaedrischen Phase in Al₇₈Cr₁₇Ru₅ beobachtet [106], [107]. Auch dort kann man eine Abweichung von der idealen ikosaedrischen Struktur sehen, die auf phasonische Anregungen zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu zeigt das Elektronenbeugungsbild in Abb. 5.9b eine perfekte 5-zählige Rotationssymmetrie. Betrachtet man das Beugungsbild entlang verschiedener Blickrichtungen, dann kann man keine Reflexverschiebung bzw. lokale Symmetriebrechung erkennen. Bei dieser Aufnahme handelt es sich also um eine hochgeordnete ikosaedrische quasikristalline Struktur.

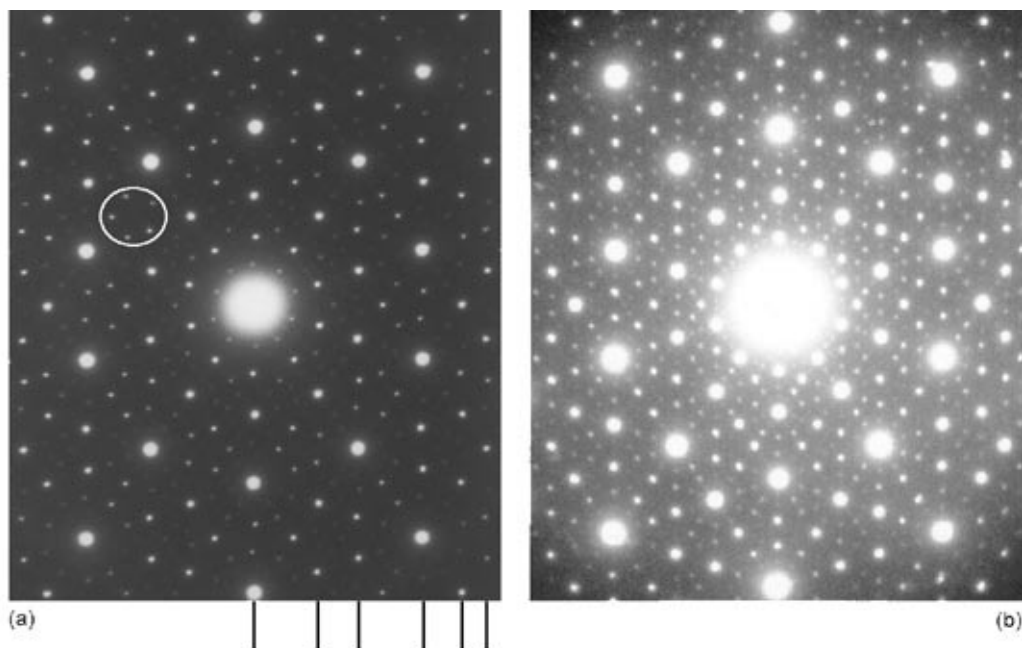


Abbildung 5.9: Elektronenbeugungsbilder entlang der 5-zähligen Achse: (a) Die Abweichung von der hochgeordneten ikosaedrischen Struktur aufgrund der phasonischen Anregung äußert sich durch die Reflexverschiebung entlang der markierten Linien. (b) Hochgeordnete ikosaedrische Struktur.

Antiphasen-Domänen als Ursache für die diffuse Streuung

Um das Auftreten der diffusen fci-Überstruktureffekte interpretieren zu können, wurde die Fourier-Filterung Methode, die eine der konventionellen Dunkelfeldabbildung verwandten rechnerischen Methode darstellt, auf die Fouriertransformierte der hochaufgelösten Aufnahme der si-Phase angewandt. Abb. 5.10 zeigt eine hochaufgelöste Aufnahme der si-Phase sowie deren Fouriertransformierte. In der Fouriertransformierten sind nicht nur die vier zusätzlichen Reflexe zu sehen sondern auch die diffusen fci-Überstruktureffekte. Somit kann die Fouriertransformierte das beobachtete Beugungsbild der si-Phase in Abb. 5.3b recht gut reproduzieren.

Zur Fourier-Filterung wurden zuerst zwei diffuse Reflexe entlang der 5-zähligen Achse durch einen Kreis selektiert. Dabei wurde immer darauf beachtet, daß bei der Selektion der diffusen Reflexe, der Durchmesser des Selektionskreises konstant bleibt. Mit diesen zwei diffusen Reflexen wurde nun die inverse Fouriertransformierte berechnet. Das Ergebnis dieser Berechnung zeigt Abb. 5.11a. Daran erkennt man innerhalb der Begrenzungsbereiche eine Ausbildung von Domänen, deren Ausdehnung etwa 10 nm beträgt. Benachbarte Domänen sind um eine halbe Periode voneinander verschoben. Diese Verschiebung, die in Abb. 5.11a durch den Pfeil gekennzeichnet ist, deutet darauf hin, daß eine Antiphasen-Beziehung zwischen

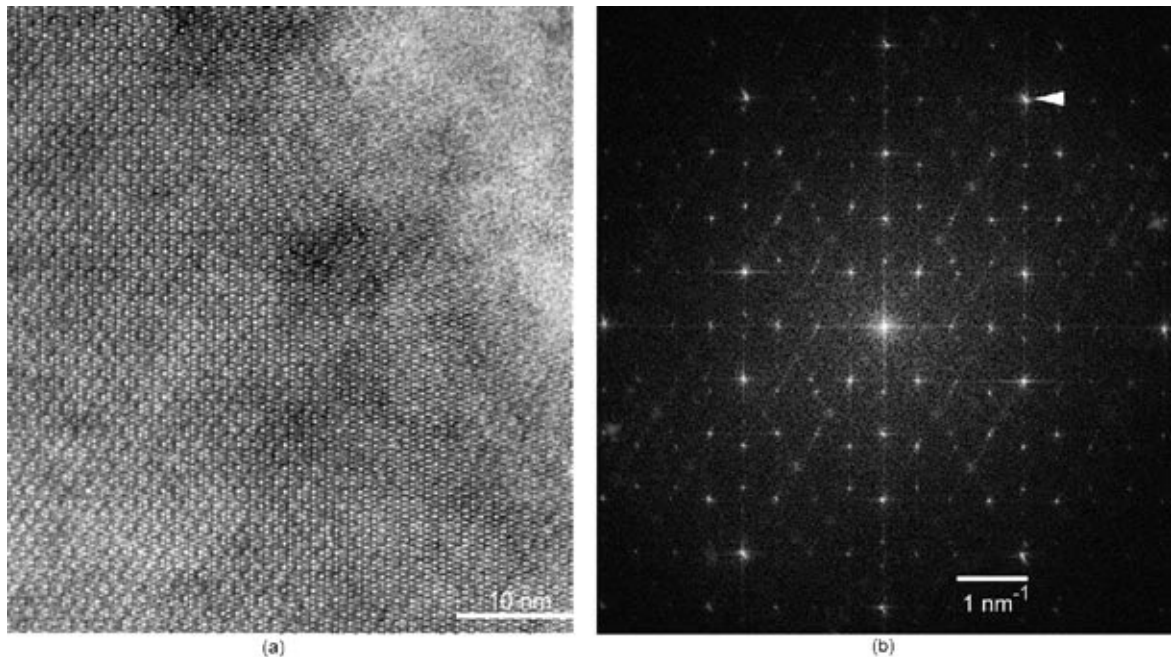


Abbildung 5.10: Hochaufgelöste Aufnahme der *si*-Phase (7 at% Y) und deren Fouriertransformation. Ein fundamentaler Reflex ist mit Pfeil markiert.

benachbarten Domänen besteht. Es handelt sich also um Antiphasen-Domänen.

Die Ausbildung von Domänen sowie deren Struktur und Ausdehnung ist unabhängig von der Anzahl der selektierten diffusen Reflexe. Dies zeigt die inverse Fouriertransformation in Abb. 5.11b. Bei der Berechnung der inversen Fouriertransformation wurden diesmal zwölf diffuse Reflexe ebenfalls entlang der 5-zähligen Achse selektiert. Daraus wird ersichtlich, daß die Struktur bzw. Ausdehnung der Antiphasen-Domänen unverändert bleibt. Auch hier ist die räumliche Frequenz der beobachteten Domänenstruktur in der Größenordnung von $1/10 \text{ nm}$.

Betrachtet man dagegen die inverse Fouriertransformation in Abb. 5.11c, die mit zwei fundamentalen Reflexen berechnet wurde, dann sieht man keine Ausbildung von Domänen. Der Bereich, in dem die Domänen auftauchen sollten, ist diesmal durch eine fast homogene Kontrastfluktuation charakterisiert. Der für die inverse Fouriertransformation selektierte fundamentale Reflex, der sowohl im *fci*- als auch im *si*-Beugungsmuster hinsichtlich der Intensität unverändert bleibt, ist in Abb. 5.10 mit dem Pfeil markiert. Dieser Befund deutet darauf hin, daß ein Anwachsen von Domänen nur mit den *fci*-Überstrukturereflexen verbunden ist. Dies bedeutet wiederum, daß die Änderung des Strukturtyps $\text{fci} \leftrightarrow \text{si}$, die sich durch die diffuse Streuung äußert, durch die Ausbildung der Antiphasen-Domänen erfolgt. An dieser Stelle sei erwähnt, daß eine Domänenausbildung mit ähnlicher Struktur und Ausdehnung ebenfalls in der ikosaedrischen Phase Zn-Mg-Ho mittels HRTEM-Untersuchung und Fourier-Filterung

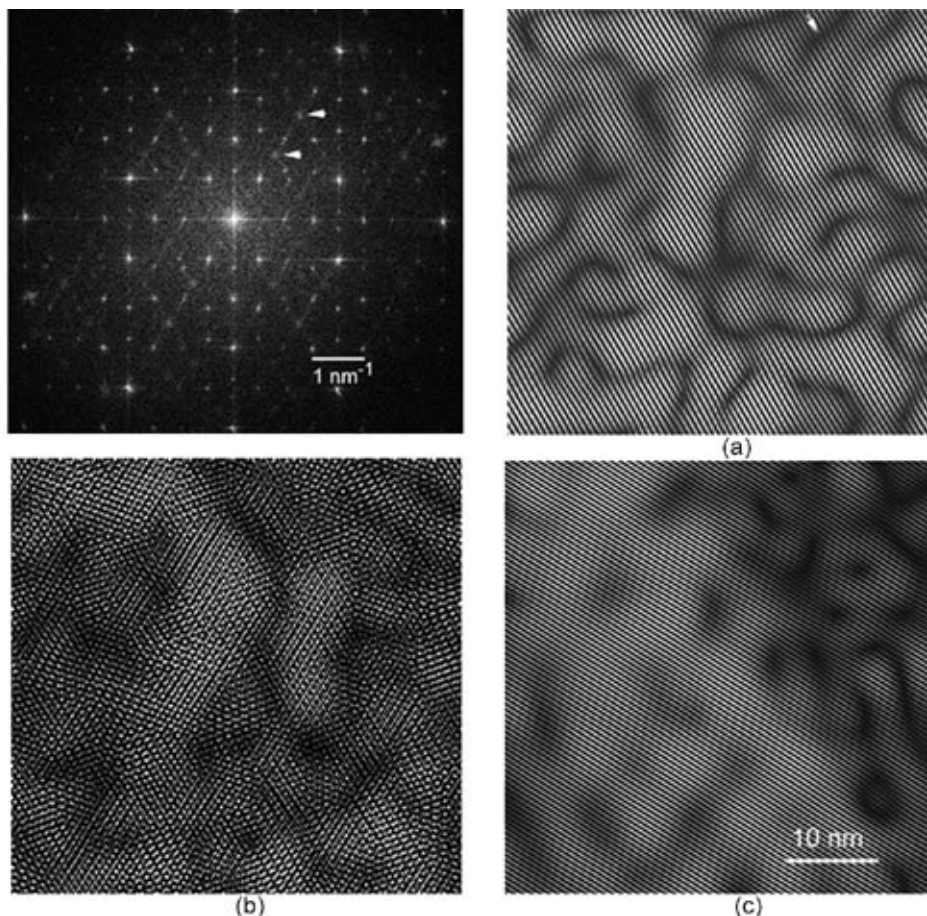


Abbildung 5.11: *Inverse Fouriertransformationsbilder berechnet (a) mit zwei diffusen Reflexen, (b) mit zwölf diffusen Reflexen und (c) mit zwei fundamentalen Reflexen. Der Pfeil in (a) markiert den Bereich, in dem die Verschiebung um eine halbe Periode zu sehen ist.*

von Ishimaza et al. beobachtet wurde [108], [109]. Wie die Autoren berichtet haben, wurde in dieser ikosaedrischen Phase die diffuse Streuung bzw. die Bildung der si-Phase bei einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{35}\text{Ho}_5$ beobachtet, während sich die fci-Phase bei $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Ho}_{10}$ bildet. Antiphasen-Domänen wurden auch in der ikosaedrischen Phase Al-Cu-TM (TM=Fe, Mn und Cr) von Ebalard und Spaepen [45] sowie von Devaud-Rzepski et al. [110] beobachtet.

Bei der Untersuchung der diffusen Streuung sieht man also, wie hilfreich die Kombination von hochauflösender Elektronenmikroskopie und Fourier-Filterung ist. Derartige Untersuchungsmethoden ermöglichen eine Studie der Domänenausbildung als Ursache für die diffuse Streuung, die in einem Quasikristal auf Ordnungsprozesse zurückzuführen ist. Eine Domänencharakterisierung durch die experimentelle Dunkelfeldmethode würde bei den Quasikristallen zu

nicht interpretierten Ergebnissen führen, da in diesem Fall die Beugungsreflexe im reziproken Raum eng beieinander liegen.

Aufgrund der hohen Atomstreuamplitude des Yttriums sind die fci-Überstruktureffekte bei 7 at% Y mit dem Y-Gehalt stark korreliert. Wie auch die EDX-Untersuchung der quasikristallinen Probe bei 7 at% Y gezeigt hat, findet bei der Strukturänderung (fci↔si) eine Substitution von Y-Atomen durch Mg-Atome entsprechend der Abnahme des Y-Gehaltes statt. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Ausbildung der Antiphasen-Domänen in der Y- bzw. in der Mg-Elementverteilung zu sehen sein kann. Es wurde dabei erwartet, daß eine sich derartige Domänenbildung durch Kontrastfluktuationen in der homogenen Y- bzw. Mg-Elementverteilung äußert. Deshalb wurde auch durch die orts aufgelöste EELS-Elementanalyse (GIF) versucht, die Domänenbildung nachzuweisen. Die Ergebnisse der GIF-Untersuchung an der Y-L_{2,3}-Kante und an der Mg-K-Kante werden im nächsten Abschnitt dargelegt.

5.1.3 GIF-Untersuchung der Domänenbildung

Die GIF-Untersuchungen wurden an einem JEOL-Elektronenmikroskop (JEM-3010) durchgeführt, dessen Punkt-Punkt-Auflösung 1.7 Å beträgt. Bei allen Untersuchungen wurde die Beschleunigungsspannung auf 300 kV eingestellt. Abb. 5.12 zeigt zuerst die Intensitätsverteilung der transmittierten Primärelektronen (zero-loss-peak) sowie die Intensitätsverteilung des Plasmonenverlustes der quasikristallinen Probe bei 7 at% Y (si-Phase). Bei den Plasmonen handelt es sich um kollektive Oszillationen des Elektronengases. Das Elektronengas befindet sich in einem Plasma, das aus den positiv geladenen Ionen (Ionenrümpfe) in einem Festkörper besteht [111]. Durch den Energieübertrag werden die Elektronen des Elektronengases angeregt und folglich aus ihrer Ruhelage verschoben. Die Verschiebung führt jedoch zu einer rücktreibenden Kraft, die die Elektronen auf die Ionen beschleunigt. Dadurch entsteht eine quantisierte Schwingung des gesamten Elektronengases mit der Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_e^2}{\epsilon_0 m}} \quad (5.3)$$

wobei N_e der Teilchendichte der Elektronen mit der Masse m (Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit) entspricht und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante ist. Zur Ableitung von ω_p geht man von der dielektrischen Funktion ϵ aus, die die dielektrische Verschiebung \vec{D} mit dem elektrischen Feld \vec{E} verknüpft [68], [112]. Für den doppelt differentiellen Streuquerschnitt bei Plasmonenstreuung gilt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \sim \frac{1}{\vec{q}^2} \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\vec{q}, E)} \right] \quad (5.4)$$

σ ist der Wirkungsquerschnitt der inelastischen Streuung, E der Energieverlust, \vec{q} die Änderung des Wellenvektors der gestreuten Elektronen. Im Energieverlustspektrum des si-Phase

liegen die Plasmonenverluste bei $\Delta E_p \simeq 13$ eV, wie man in Abb. 5.12 sehen kann. Das gleiche Verhalten von Plasmonen wurde auch im Energieverlustspektrum der fci-Phase beobachtet.

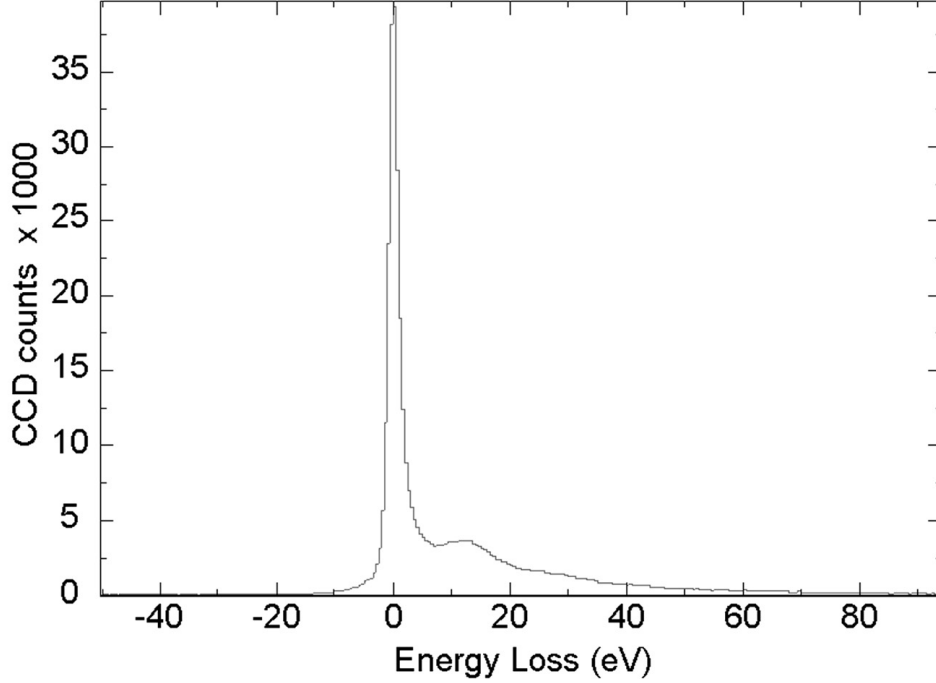


Abbildung 5.12: Intensitätsverteilung der transmittierten Primärelektronen und des Plasmonenverlustes der quasikristallinen Probe bei 7 at% Y (si).

An dieser Stelle sollte jedoch betont werden, daß die Aufnahme derartige Energieverlustspektren neben dem Verhalten von Plasmonen auch Informationen über die Dicke t der untersuchten Probe liefert. Dabei wird das Verhältnis der Intensität der Ionisationskanten I_{in} zur Intensität der transmittierten Primärelektronen I_0 berechnet. Da die Intensität mit steigendem Energieverlust ΔE stark abnimmt, wird näherungsweise die Intensität I_{in} von allen Ionisationskanten in einem Energieverlustbereich bis 100 eV gemessen und aus diesen Ionisationskanten eine gemittelte freie Weglänge λ ermittelt. Für das Verhältnis der Intensität der Ionisationskanten I_{in} zur Intensität der transmittierten Primärelektronen I_0 gilt:

$$\frac{I_{in}}{I_0} = \frac{1 - e^{-t/\lambda}}{e^{-t/\lambda}} = e^{t/\lambda} - 1 \quad (5.5)$$

Wenn man Gl. (5.5) nach t auflöst, dann erhält man

$$t = \lambda \ln \left(\frac{I_{in}}{I_0} + 1 \right) \quad (5.6)$$

Betrachtet man den Grenzfall einer dünnen Probe, dann ist der Effekt der Mehrfachstreuung vernachlässigbar klein. In diesem Fall kann die Intensität I_{in} der Ionisationskanten durch die

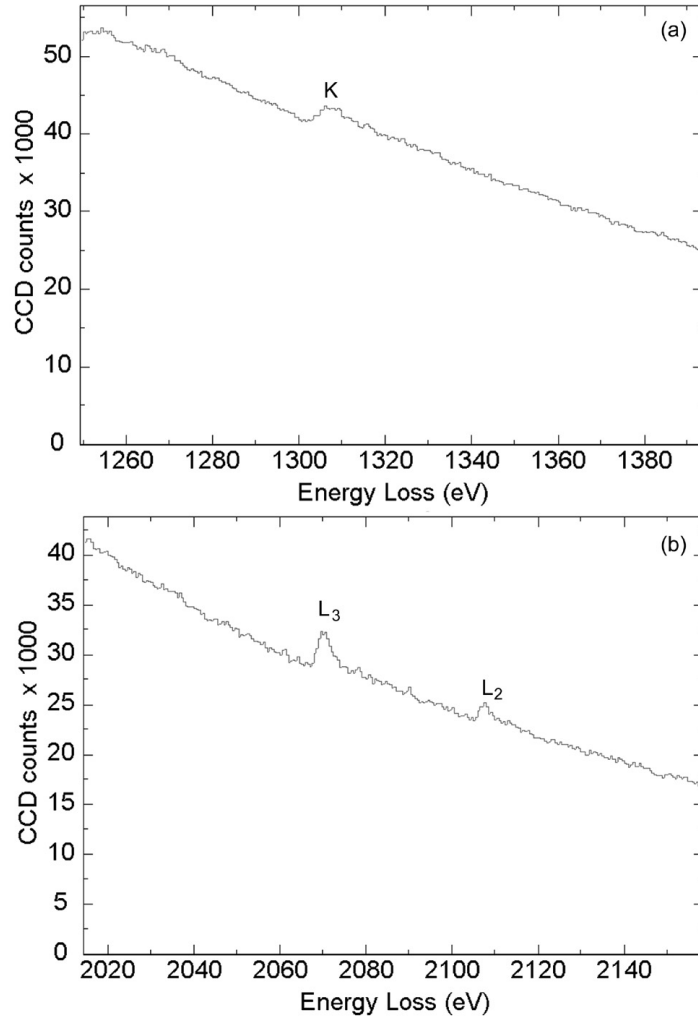


Abbildung 5.13: Energieverlustspektren (a) der Mg-K- und (b) Y-L_{2,3}-Ionisationskante der quasikristallinen Probe bei 7 at% Y (si).

Intensität des Plasmonenpeaks I_p ersetzt werden, so daß gilt

$$t = \lambda_p \ln \left(\frac{I_p}{I_0} \right) \quad (5.7)$$

wobei λ_p die mittlere freie Weglänge bei der Plasmonenstreuung ist und etwa 100 nm beträgt. Die Energieverlustspektren der Mg-K- und Y-L_{2,3}-Ionisationskante sind in Abb. 5.13 dargestellt. Der Energieverlust der Mg-K-Ionisationskante beträgt etwa 1305 eV, wie man in Abb. 5.13a sehen kann. Die Feinstrukturaufspaltung der Y-L_{2,3}-Ionisationskante ist in Abb. 5.13b dargestellt. Die L₃-Kante hat die höchste Intensität und liegt bei etwa 2070 eV, während die L₂-Kante bei 2108 eV liegt. Die Y-M_{4,5}-Kante konnte aufgrund des geringen Streuwirkungsquerschnittes nicht detektiert werden. Um einen bestimmten Bereich des Energieverlustspektrums auszufiltern wurde meistens ein Energiefenster mit einer Breite von 25

eV gewählt. Um den unspezifischen Untergrund zu eliminieren, wurden nach der jump-ratio-Methode zwei energiegefilterte Bilder von dem so erzeugten Bild subtrahiert [113], [114]. Die zwei energiegefilterten Bilder wurden dabei vor den Ionisationskanten aufgenommen. Somit stellen die aufgenommenen Nettobilder ein direktes Maß für die Konzentration des entsprechenden Elementes dar.

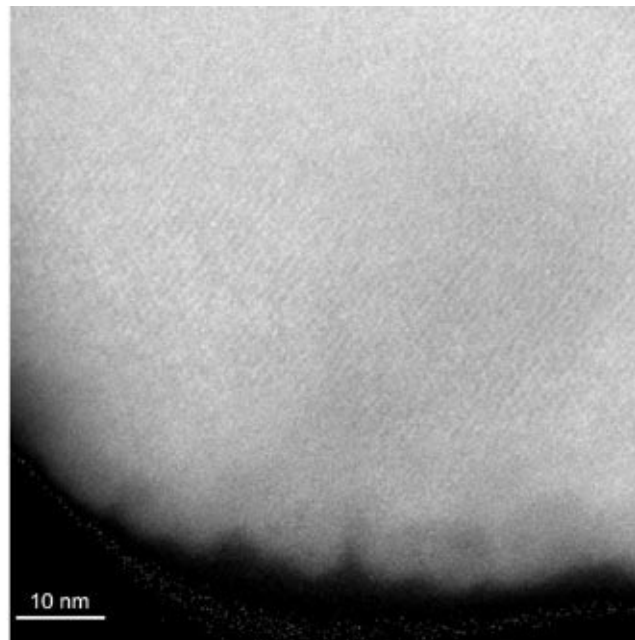


Abbildung 5.14: *Mg-Elementverteilung aufgenommen mit einer Energiebreite von 25 eV und eine Belichtungszeit von 4 sec.*

Abb. 5.14 zeigt die Mg-Elementverteilung, die bei einer Belichtungszeit von 4 sec aufgenommen wurde. Man sieht, daß die Elementverteilung in ihrem ganzen Bereich homogen ist und keine Kontrastfluktuation, die für eine Domänenbildung sprechen würde, aufweist. Dies liegt daran, daß bei der Änderung des Strukturtyps von fci nach si der Mg-Gehalt von 30 at% auf 33 at% steigt. Es handelt sich also um eine geringe Gehaltsänderung, die offensichtlich nicht aufgelöst werden kann. Während der GIF-Untersuchungen der Mg-Elementverteilung wurde nicht nur eine Energiebreite von 25 eV gewählt, sondern auch Energiebreiten von 20 eV bzw. 10 eV. Auch bei diesen eingestellten Energiebreiten war nur eine homogene Mg-Elementverteilung zu sehen. An allen Aufnahmen der Y-Elementverteilung war nur ein Rauschsignal zu sehen, was nicht nur an der geringen Y-Konzentration von 7 at% liegt sondern auch daran, daß die Ionisationsprozesse an der $L_{2,3}$ -Kante stattfinden. Um Ionisationsereignisse der $L_{2,3}$ -Kante detektieren zu können, war die Belichtungszeit auf mindestens 30 sec eingestellt. Während dieser Zeitdauer hat sich aber der untersuchte quasikristalline Bereich stark bewegt, so daß es nicht möglich war, zu sinnvollen physikalischen Ergebnissen zu gelangen.

5.2 HRTEM-Untersuchung der fci-Phase in $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{10}$

Die genaue Stöchiometrie $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ kann auch auf andere quasikristalline Systeme direkt übertragen werden. Mit dieser Stöchiometrie gelang Fisher et al. *i*-Phasen-Einkristalle in System Zn-Mg-Er, Zn-Mg-Ho und Zn-Mg-Dy in der Größenordnung von einem cm zu züchten [115]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde von diesen drei quasikristallinen Systemen die Substitution von Y durch Er mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie untersucht. Dabei sollten Veränderungen im Bildkontrast beobachtet werden, die auf das unterschiedliche Streuvermögen zwischen Y und Er zurückzuführen sind^{III}. Die HRTEM-Untersuchungen haben gezeigt, daß die Bildung einer hochgeordneten fci-Struktur ebenfalls bei einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{10}$ erfolgt.

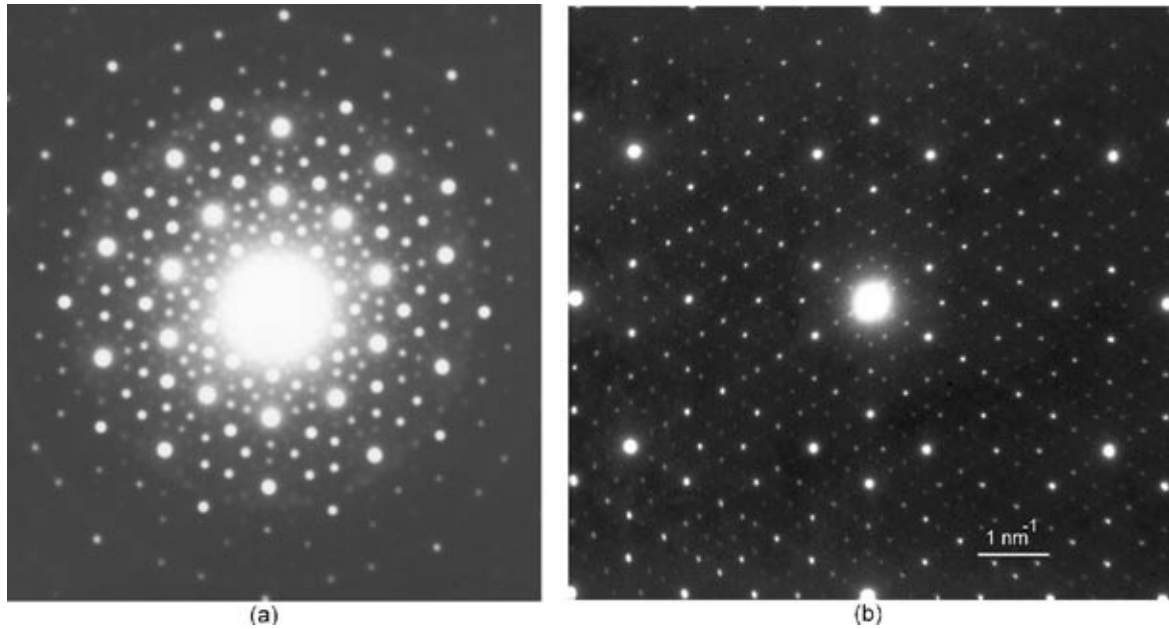


Abbildung 5.15: SAED-Bilder der fci-Phase von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{10}$ entlang (a) der 5-zähligen und (b) der 2-zähligen Achse.

Abb. 5.15 zeigt zunächst die Elektronenbeugungsbilder entlang der 5- und 2-zähligen Achse. Wie im Falle der fci-Phase von Zn-Mg-Y sind die Beugungsmuster durch scharfe Beugungsreflexe, deren Skalierung nach τ erfolgt, charakterisiert. Ferner kann man weder diffuse Reflexe noch eine Verschiebung von Reflexen erkennen. Es handelt sich also um eine fci-quasikristalline Probe mit hoher Qualität. Vergleicht man die hochaufgelöste Aufnahme der fci-Phase von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{10}$ entlang der 5-zähligen Achse mit der entsprechenden der fci-Phase von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ in Abb. 5.16, dann kann man keine Veränderung im Bildkontrast beobachten. Der Bildkontrast kann in beiden hochaufgelösten Aufnahmen durch ein Tiling

^{III} Aufgrund der Ordnungszahl von Er ist seine Atomstreuamplitude etwa 1.7 mal größer als die des Y-Atoms.

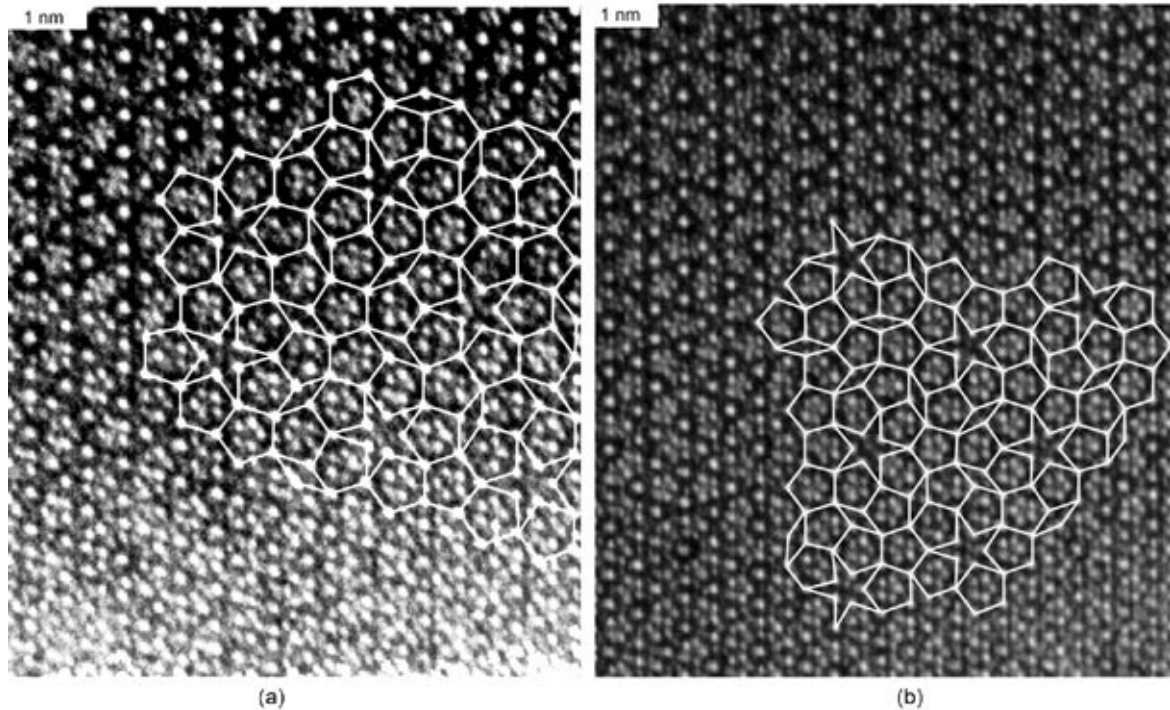


Abbildung 5.16: HRTEM-Aufnahmen entlang der 5-zähligen Achse der fci-Phasen (a) von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{10}$ und (b) von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$.

von gleichem Charakter interpretiert werden. Es ist vor allem nicht möglich, Veränderungen in der atomistischen Dekoration des Tilings zu detektieren. Deshalb kann in diesen Projektionen der Einfluß der Substitution von Y durch Er auf den HRTEM-Bildkontrast nicht quantitativ ausgewertet werden.

Veränderungen im Bildkontrast lassen sich aber wohl in der Projektion beider Strukturen nach der 2-zähligen Achse beobachten. Dazu betrachte man die hochauflösten Aufnahmen von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{10}$ und $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ in Abb. 5.17. Beide Punktmuster können durch nach der 2-zähligen Achse projizierte sich durchdringende Triakontaeder interpretiert werden. Die Anordnung der Triakontaeder ist in beiden Punktmustern in y-Richtung gleich, während sie sich in x-Richtung deutlich unterscheidet. In dieser Richtung kann das Punktmuster zuerst bei $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{10}$ durch vier triakontaedrische Einheiten beschrieben werden, während bei $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ zur Beschreibung des Punktmusters drei triakontaedrische Einheiten benötigt werden. Dann hört in beiden Punktmustern diese Anordnung von Triakontaedern auf und setzt sich bei $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{10}$ durch ein Triakontaeder fort, das nicht in der gleichen Höhe wie die ersten vier Triakontaeder liegt (Abb. 5.17a). Bei $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ erfolgt jedoch die Fortsetzung des Tilings durch zwei Triakontaeder, die ebenfalls nicht in der gleichen Höhe wie die ersten drei Triakontaeder liegen (Abb. 5.17b).

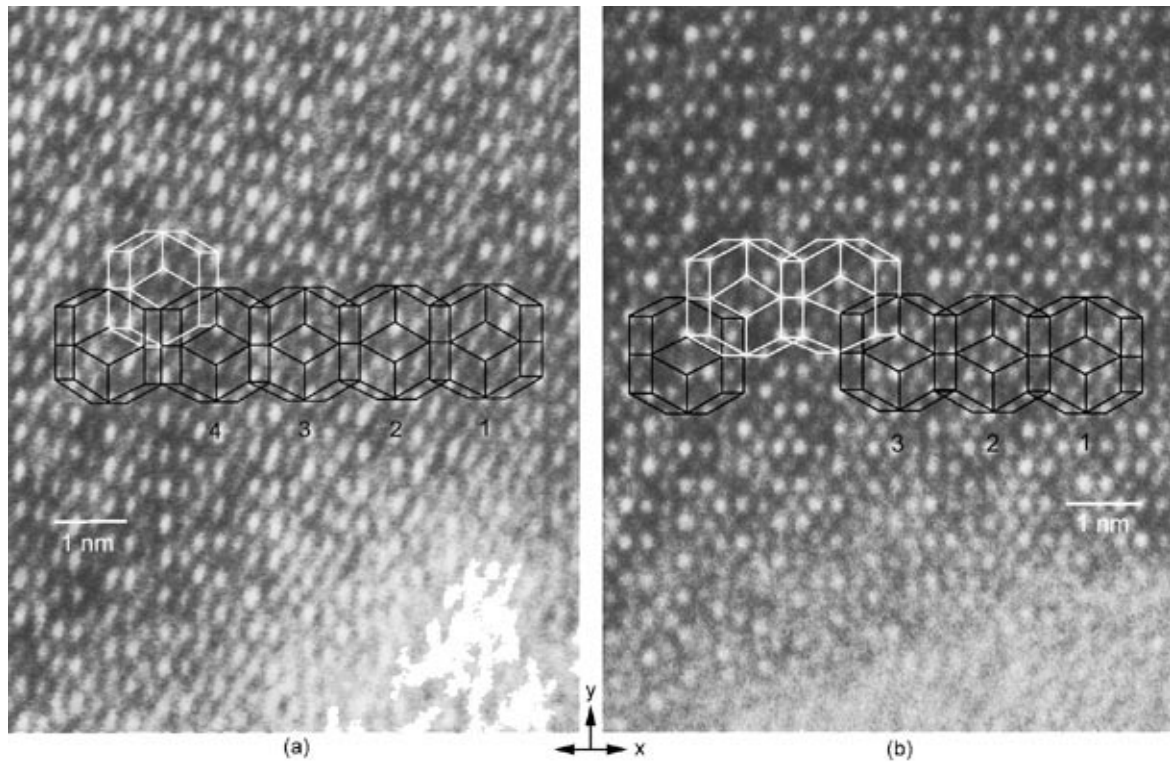


Abbildung 5.17: Analyse von Tiling der fci-Phasen in (a) $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{10}$ und in (b) $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$.

5.3 Die Dekoration der 6-dimensionalen Hyperzelle

Zur Herleitung ikosaedrischer Strukturmodelle wurde ein FORTRAN-Programm entwickelt, das auf der Schnittprojektionsmethode (*engl.* cut-projection method) basiert. Als Grundlage für die Programmentwicklung diente der "Cut-Algorithmus" von Janot [34]. Bei der Schnittprojektionsmethode wird die quasiperiodische Struktur in einem höherdimensionalen Raum beschrieben. Die realen Atompositionen werden über die Schnittpunkte des physikalischen Raumes x_{\parallel} mit Dekorierungen der Hyperraumatome bestimmt. Wie die HRTEM-Untersuchungen der ikosaedrischen Phase in $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ und $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{10}$ gezeigt haben, läßt sich das hochaufgelöste Muster durch triakontaedrische Einheiten beschreiben^{IV}. Deshalb wurde das Triakontaeder (TR) als Dekorationselement der 6-dimensionalen Hyperzelle gewählt. Dekoriert man mit diesem Körper die Ecken der 6-dimensionalen Hyperzelle, dann werden nach der Schnittprojektionsmethode die Ecken des 3-dimensionalen Penrose-Tilings mit Atomen dekoriert. Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt wurde, läßt sich das 3-dimensionale Penrose-Tiling aus zwei goldenen Rhomboeder konstruieren, nämlich aus dem gestreckten (PR) und dem flachen Rhomboeder (OR). Um die Kantenmitte der goldenen Rhomboeder

^{IV} siehe Abschnitt 5.1.

zu dekorieren, werden zwei Triakontaeder benötigt, die sich am Ursprung $(0,0,0,0,0,0)$ und an der Position $(1,0,0,0,0,0)$ befinden. Beide Triakontaeder durchdringen sich und der gemeinsame Teil bildet im orthogonalen Raum x_\perp das Rhombenikosaeder (RI), das an der Position $(0.5,0,0,0,0,0)$ sitzt. Das Rhombenikosaeder kann aus fünf gestreckten und fünf flachen Rhomboedern konstruiert werden und sein Volumen ist halb so groß wie das Volumen des Triakontaeders.

Dekoration des 3D-Tilings in x_\parallel	Atomflächen in 3D-Raum x_\perp	6-dim Position im Hyperraum	Punkt- symmetrie
Ecke	TR	$(0,0,0,0,0,0)$	$\overline{53}m$
Kantenmitte	RI	$(0.5,0,0,0,0,0)$	$\overline{5}m$
Flächenmitte	RD	$(0.5,0.5,0,0,0,0)$	mmm
Zentrum von PR	PR	$(0.5,0.5,0.5,0,0,0)$	$\overline{3}m$
Zentrum von OR	OR	$(0.5,-0.5,0,-0.5,0,0)$	$\overline{3}m$

Tabelle 5.1: *Fundamentale Atomflächen und spezielle 6-dim Positionen.*

Die Flächenmitte der goldenenen Rhomboeder entspricht im orthogonalen Raum x_\perp einem Rhombendodekaeder (RD), das in der 6-dimensionalen Hyperzelle den gemeinsamen Teil von drei sich durchdringenden Triakontaeder darstellt. Die drei Triakontaeder sitzen in den Positionen $(0,0,0,0,0,0)$, $(1,0,0,0,0,0)$ und $(0,1,0,0,0,0)$. Somit ist die Position des Rhombendodekaeders gegeben durch $(0.5,0.5,0,0,0,0)$. Das Volumen des Rhombendodekaeders, das aus zwei gestreckten und zwei flachen Rhomboedern konstruiert wird, beträgt ein fünftel des Volumens des Triakontaeders. Zur Dekoration der innenzentrierten Position des gestreckten sowie des flachen Rhomboeders werden vier Triakontaeder benötigt. Während bei der Dekoration der innenzentrierten Position des gestreckten Rhomboeders (PR) die vier Triakontaeder die 6-dimensionale Positionen $(0,0,0,0,0,0)$, $(1,0,0,0,0,0)$, $(0,1,0,0,0,0)$ und $(0,0,1,0,0,0)$ besetzen, sitzen sie jedoch bei der Dekoration der innenzentrierten Position des flachen Rhomboeders (OR) auf $(0,0,0,0,0,0)$, $(1,0,0,0,0,0)$, $(0,-1,0,0,0,0)$ und $(0,0,0,-1,0,0)$. Der gemeinsame Teil von den vier sich durchdringenden Triakontaeder entsprechen im orthogonalen Raum x_\perp gestreckte sowie flache Rhomboeder.

Die fünf Atomflächen werden im folgenden als fundamentale Atomflächen genannt, weil man mit deren Hilfe alle Möglichkeiten für die Präsentation eines Atoms im 3-dimensionalen Penrose-Tiling berechnen kann. Die fünf fundamentalen Atomflächen sind zusammen mit den speziellen 6-dimensionalen Positionen der Hyperzelle in Tab. 5.1 aufgelistet. Die Tabelle enthält auch die zugehörige Punktsymmetrie. Die Generierung der realen 3-dimensionalen Atomkoordinaten erfolgte über die Schnittpunkte des physikalischen Raumes x_\parallel mit den Hyperatomen, deren Positionen durch die 6-dimensionalen Koordinaten in Tab. 5.1 gegeben sind. Um weitere Atome irgendwo in beliebigen Positionen des 3-dimensionalen Penrose-

Tilings hinzuzufügen, wurden die speziellen 6-dimensionalen Koordinaten entlang des physikalischen Raumes x_{\parallel} verschoben. Dadurch war es möglich, neue 6-dimensionale Koordinaten zu erzeugen, deren Symmetrie niedriger ist als die Symmetrie der ursprünglichen speziellen Koordinaten. Das Resultat derartiger Verschiebungen ist die Entstehung neuer Atomflächen, deren Volumen von der Anzahl der Verschiebungen abhängt. Bei einer n -zähligen Verschiebung einer speziellen 6-dimensionalen Koordinate, besitzt die entstehende Atomfläche ein $1/n$ -ten Volumen der ursprünglichen fundamentalen Atomfläche, die durch die spezielle 6-dimensionale Koordinate gegeben ist.

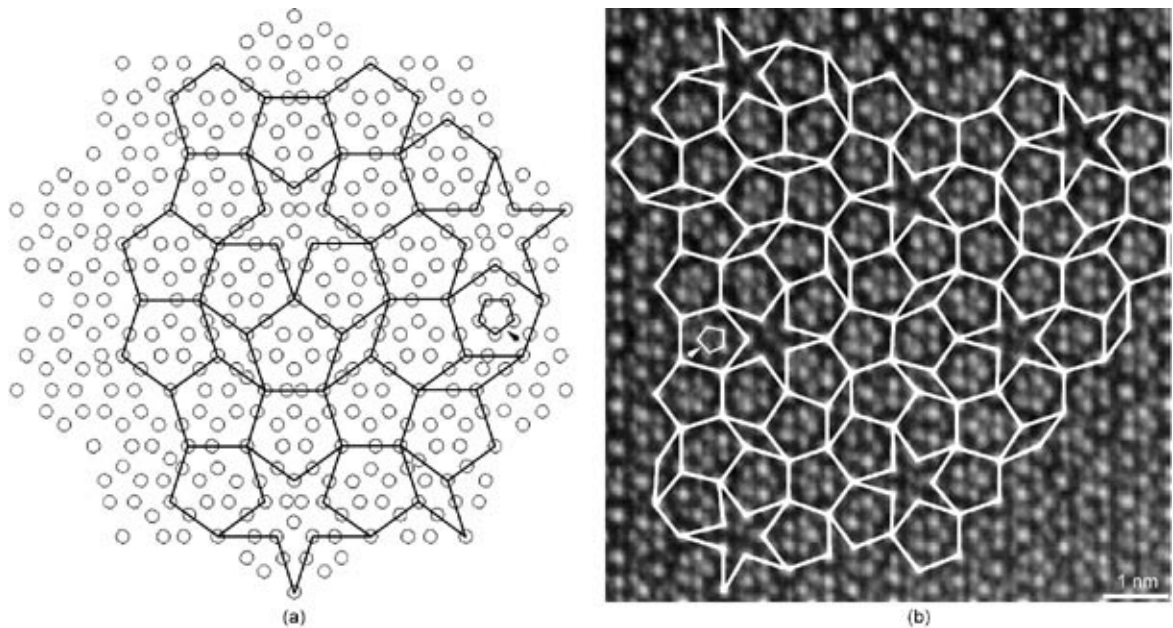


Abbildung 5.18: Vergleich des (a) nach dem Strukturmodell (Dicke: 10.3 \AA) erzeugten Tilings mit dem (b) aus der HRTEM-Aufnahme der fci-Phase von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$.

5.3.1 Interpretation des HRTEM-Bildkontrastes

Das im vergangenen Abschnitt beschriebene Programm ermöglicht eine atomistische Dekoration des Tilings, wie man in Abb. 5.18a sehen kann. Daran erkennt man die Projektion der quasiperiodischen Struktur nach der 5-zähligen Achse. Im Strukturmodell, dessen Dicke 10.3 \AA beträgt, läßt sich das gleiche Tiling einzeichnen, wie in der hochauflösten Aufnahme von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ (Abb. 5.18b). In beiden Fällen ist das Tiling charakterisiert durch den 5-Stern sowie durch große und kleine Fünfecke. Ein kleines Fünfeck ist repräsentativ in der Abbildung durch den Pfeil markiert. Daher kann das Strukturmodell die Charakteristik des hochauflösten Bildkontrastes in Abb. 5.18b recht gut reproduzieren. Das Strukturmodell enthält insgesamt 478 Atome in einer Zelle mit Gitterkonstanten von $a = b = c = 23.6 \text{ \AA}$. Allerdings müssen für Simulationszwecke mit der Multi-Slice-Methode mehrere tausend Atome in die Zelle hinzugefügt werden, die sehr große Gitterkonstanten haben muß. Wie bereits

in Abschnitt 5.2 erwähnt wurde, konnte in den HRTEM-Aufnahmen entlang der 5-zähligen Achse keine Veränderung im Bildkontrast aufgrund der Substitution von Y durch Er beobachtet werden^V. Deshalb wurde eine Bildkontrastsimulation der Struktur entlang der 5-zähligen Achse für mehrere tausend Atome nicht durchgeführt.

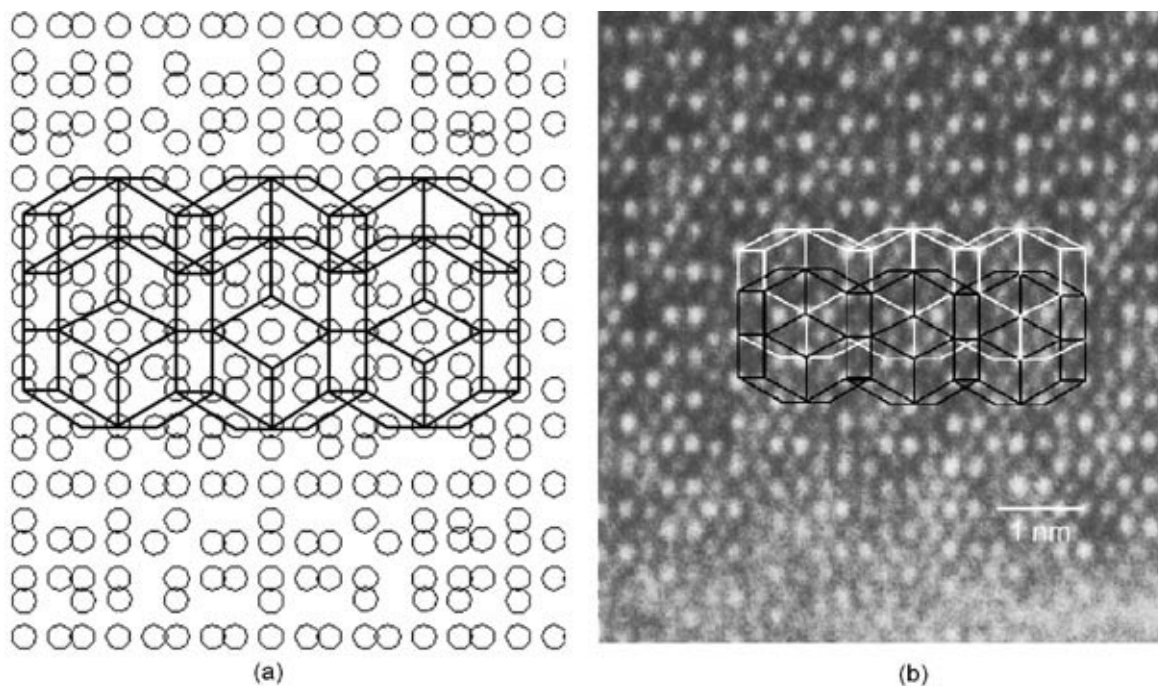


Abbildung 5.19: (a) Projektion des Strukturmodelles nach der 2-zähligen Achse und (b) HRTEM-Aufnahme der fci-Phase von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ entlang der 2-zähligen Achse.

Eine Bildkontrastsimulation des Strukturmodelles wurde aber entlang der 2-zähligen Achse durchgeführt, da diese Projektion die meiste Information enthält, wie die Analyse von Tiling in Abb. 5.17 zeigt. Es wurde dabei erwartet, den Einfluß der Substitution von Yttrium durch Erbium auf den HRTEM-Bildkontrast durch die Simulation des Strukturmodelles zu untersuchen und quantitativ auszuwerten. Die Projektion der Struktur nach der 2-zähligen Achse zeigt Abb. 5.19a. Die Struktur kann durch sich durchdringende, nach der 2-zähligen Achse projizierte Triakontaeder beschrieben werden, in Übereinstimmung mit dem experimentellen hochaufgelösten Punktmuster der fci-Phase von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$ in Abb. 5.19b. Das Strukturmodell enthält 424 Atome in einer Zelle von $a = b = c = 20 \text{ \AA}$. Für die Bildkontrastsimulation wurde aber eine größere Zelle gewählt, um weitere Atome hinzuzufügen. Die Anzahl der Atome betrug schließlich 2430 in einer Zelle von $a = b = c = 85 \text{ \AA}$. Die Ecken sowie die Kantenmitten der goldenen Rhomboeder wurden mit Zn-Atome besetzt, während deren Flächenmitten mit Mg-Atome besetzt wurden. Mg-Atome besetzen ebenfalls

^VDazu betrachte man die HRTEM-Aufnahmen entlang der 5-zähligen Achse in Abb. 5.16

das Zentrum des gestreckten Rhomboeders (PR), während Y- bzw. Er-Atome das Zentrum des flachen Rhomboeders (OR) besetzen.

U_B [kV]	Cs [mm]	Div. [rad]	d_{\min} [nm]
200.000	0.500	0.001	0.14

Tabelle 5.2: *Gewählte Parameter zur Bildkontrastsimulation des Strukturmodelles entlang der 2-zähligen Achse.*

Bei der Berechnung des simulierten Bildes wurde darauf geachtet, daß die Scheibchen hinreichend dünn sind, um die numerischen Fehler vernachlässigbar klein zu halten. Bei einer Kristalldicke von 85\AA betrug die Anzahl der Scheibchen 25. Es wurde ein Defokusbereich von -60nm bis 20nm gewählt. Dabei wurde mit 5785 Strahlen berechnet. Die gewählten Parameter für die Simulation des Strukturmodelles sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Die Simulation konnte aber die Kontrastcharakteristik der hochaufgelösten Aufnahmen nicht reproduzieren. Vor allem konnte das simulierte Punktmuster für den ganzen Defokusbereich ($-60\text{nm} \leq df \leq 20\text{nm}$) nicht durch sich durchdringende Triakontaeder interpretiert werden. Auch eine Erhöhung der Anzahl von Slices hat nicht zu den erwarteten Ergebnissen geführt.

Diskussion

Daß das im letzten Abschnitt beschriebene Strukturmodell nicht den experimentellen Bildkontrast reproduziert, kann durch folgende Überlegungen erklärt werden. Grundsätzlich war eine Interpretation des experimentellen hochaufgelösten Punktmusters durch sich durchdringende Triakontaeder in den meisten hochaufgelösten Aufnahmen nicht möglich. Ein Tiling, wie in Abb. 5.19b gezeigt wird, war nur in hochaufgelösten Bilder zu beobachten, die aus dünnen Kristallbereichen und in der Nähe des Scherzer-Defokus aufgenommen wurden. Andererseits wurde bei der Entwicklung des Strukturmodelles eine einfache Dekoration der 6-dimensionalen Hyperzelle durchgeführt. Dabei wurde als Atomfläche bzw. Besetzungsdomäne das Triakontaeder angenommen.

Neben dem Triakontaeder existieren auch andere komplizierte Polyeder mit ikosaedrischer Symmetrie, die zur Bildung von Besetzungsdomänen führen. Eine strukturelle Charakterisierung bzw. eine geometrische Interpretation von Besetzungsdomänen ist aber durch die hochauflösende Elektronenmikroskopie nicht möglich, da die hochaufgelösten Aufnahmen Projektionen der Struktur entlang verschiedener Richtungen zeigen. Daher geht die Information über die dritte Raumrichtung verloren, welche bei den ikosaedrischen Quasikristallen neben den anderen zwei Raumrichtungen ebenfalls die Translationssymmetrie nicht mehr erfüllt. Eine strukturelle Charakterisierung sowie eine exakte Lokalisierung von Besetzungsdomänen im 6-dimensionalen Raum kann aber durch Röntgenstrukturuntersuchungen bzw.

Neutronenbeugung an Ein-Quasikristalle durchgeführt werden. Dies erfolgt durch eine 6-dimensionale Patterson-Analyse an dem Beugungsdatensatz, der mehr als 500 unabhängige Reflexe enthalten muß. Somit erhält man ein Startmodell, das durch eine Phasenberechnung von verschiedenen intensitätsreichen Reflexen verfeinert wird. Für das verfeinerte Strukturmodell werden schließlich durch die Maximum Entropie Methode (MEM) Berechnungen durchgeführt, die Aussagen über die Größe bzw. Form der Besetzungsdomäne ermöglichen [116], [117].

Derartige experimentelle Untersuchungen, die die Entwicklung eines realen Strukturmodells ermöglichen, würden aber über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen. Das Fernziel der Arbeit war, durch eine konsequente Anwendung von Realstruktur- und HRTEM-Bildkontrastsimulation Methoden zur Strukturbestimmung von ikosaedrischen Quasikristallen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie zu entwickeln. Deshalb wurde das in Abschnitt 5.3 beschriebene Computer-Programm geschrieben, welches die Entwicklung von dummy-Modellen bzw. die Dekoration des Tilings mit Atomen ermöglicht. Solche dummy-Modelle können die Aussagekraft von hochaufgelösten Bildern überprüfen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden ikosaedrische Quasikristalle sowie deren Approximanten aus den ternären Systemen Zn-Mg-Y und Zn-Mg-Er mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie strukturell charakterisiert. Da bis heute keine einheitlichen Definitionen für die Begriffe *Quasikristall* und *Approximant* existieren, wurden in Kapitel 2 einige wichtige theoretische Aspekte der beiden Verbindungstypen erläutert. Dabei wurden zwei topologische Konzepte zur strukturellen Beschreibung von Mackay-Ikosaeder-Typ und Frank-Kasper-Typ, dessen charakteristische Baueinheit der Bergman-Cluster ist, vorgestellt. Beide Clusterkonzepte haben eine zentrale Rolle bei der Konstruktion des 3-dimensionalen Quasigitters gespielt.

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchung von drei kristallinen Begleitphasen im System Zn-Mg-Y und Zn-Mg-Er sind in Kapitel 4 dargelegt. Die erste kristalline Phase, die die Arbeitsbezeichnung "A-Phase" trägt, wurde bei der Untersuchung des Phasendiagramms der ikosaedrischen Phase im System Zn-Mg-Y gefunden und hat eine hexagonale Struktur. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit den Gitterparametern $a=b=8.9921(2)$ Å, $c=9.342(3)$ Å. Die Elementarzelle enthält 36 Atome, von denen 30 ikosaedrisch koordiniert sind. Strukturbestimmende Elemente sind vier symmetrieunabhängige irreguläre ikosaedrische Einheiten, deren Zentren mit Zn-Atomen besetzt sind. Dabei handelt es sich um sich gegenseitig durchdringende Ikosaeder. Das Y-Atom besitzt die Koordinationszahl 16 und bildet somit ein Frank-Kasper-Polyeder. Ein wichtiges Ergebnis der Strukturuntersuchung der A-Phase ist, daß sie keine großen ikosaedrischen Cluster enthält.

Auch in der Struktur des kubischen Approximanten der ikosaedrischen Phase in Zn-Mg-Er wurden keine großen ikosaedrischen Cluster gefunden. Der kubische Approximant mit der Arbeitsbezeichnung "R-Phase", kristallisiert in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit $a_0=20.2062(2)$ Å. Die Struktur ist charakterisiert durch ein Aggregat aus insgesamt acht sich durchdringenden Ikosaedern. Weitere strukturbestimmende Elemente sind das Friauf-Polyeder sowie das Frank-Kasper-Polyeder um die Mg-Atome. Schon in der zweiten Koordinationsschale der je-

weiligen Koordinationsatome wird die Struktur des Clusters komplex, so daß es nicht möglich ist, die aufeinanderfolgenden Koordinationsschalen geometrisch zu charakterisieren, in Übereinstimmung mit der Struktur der hexagonalen A-Phase im System Zn-Mg-Y. Daher spricht die Strukturuntersuchung sowohl der A-Phase als auch der R-Phase dafür, daß die Existenz großer ikosaedrischer Cluster -wie z.B. der Bergman-Cluster- kein essentieller Faktor für die Bildung der quasikristallinen Phase im System Zn-Mg-(Y,Er) ist, was ein wesentliches Ergebnis der vorliegenden Arbeit darstellt.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß es sich bei der kubischen R-Phase um eine metastabile Phase handelt, die sich zu einer rhomboedrischen Phase ordnet. Die rhomboedrische Phase ("M-Phase") kristallisiert in der Raumgruppe $R3m$ mit $a=b=14.28 \text{ \AA}$ und $c=69.97 \text{ \AA}$. Die M-Phase entsteht aus der kubischen R-Phase bei Verdoppelung des reduzierten Volumens, wie in Abschnitt 4.3.1 gezeigt wurde. Darüber hinaus wurde mit der Methode der Dunkelfeldabbildung gezeigt, daß die Transformation der kubischen R-Phase zur rhomboedrischen M-Phase mit der Ausbildung von Antiphasen-Domänen verbunden ist. Da auch bei der M-Phase keine Einkristalldaten gemessen werden können, ist eine Strukturbestimmung allein nur aus Pulverdaten durch die Rietveldmethode nicht möglich. Deshalb wurde eine Strukturbestimmung der M-Phase nicht durchgeführt.

Die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung ikosaedrischer Quasikristalle im System Zn-Mg-(Y,Er) sind in Kapitel 5 dargelegt und diskutiert. Hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen und Elektronenbeugung an der ikosaedrischen quasikristallinen Verbindung $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30+x}\text{Y}_{10-x}$ mit $0 \leq x \leq 4$ haben gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen Struktur und chemischer Zusammensetzung besteht. Die Struktur ist bei $x=4$ einfach ikosaedrisch (si), während sich bei $x=0$ eine flächenzentrierte ikosaedrische Struktur bildet (fci). Die fci-Phase besitzt einen höheren langreichweitigen Ordnungsgrad als die si-Phase. Daher verbessert die fci-Phase die Perfektion der ikosaedrischen quasikristallinen Struktur und stellt eine Überstruktur der si-Phase dar. EDX-Untersuchungen der quasikristallinen Probe bei 7 at% Yttrium ($x = 4$) haben gezeigt, daß bei der Strukturänderung $\text{fci} \leftrightarrow \text{si}$ bei abnehmendem Y-Gehalt eine Substitution von Y-Atomen durch Mg-Atome stattfindet. Die Ergebnisse einer simulierten Dunkelfeldabbildung sowie einer Fourierfilterung haben gezeigt, daß im Zusammensetzungsbereich von $x \leq 3$ fci-Domänen in einer si-Matrix auftreten. Die Bildung von fci-Domänen, die auf eine Fluktuation des Chemismus zurückzuführen sind, wurde mit orts aufgelösten EELS-Elementanalysen (GIF) untersucht.

HRTEM-Untersuchungen wurden auch an der ikosaedrischen Phase Zn-Mg-Er durchgeführt. In dieser quasikristallinen Verbindung erfolgt die Bildung einer hochgeordneten fci-Struktur bei einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Er}_{10}$. Insbesondere wurden hier Veränderungen im hochaufgelösten Bildkontrast untersucht, die auf das unterschiedliche Streuvermögen zwischen Y und Er zurückzuführen sind. Dabei hat sich gezeigt, daß der Einfluß der Substitution von Y durch Er auf den Bildkontrast nur in den hochaufgelösten Aufnahmen entlang

der 2-zähligen Achse zu sehen ist. Um diesen Einfluß auf den HRTEM-Bildkontrast zu untersuchen und quantitativ auszuwerten, wurde auf der Basis des "Cut-Algorithmus" ein Computer-Programm geschrieben, welches die Entwicklung von dummy-Modellen sowie eine atomistische Dekoration des Tilings ermöglicht. Obwohl im Strukturmodell sich das gleiche Tiling einzeichnen läßt, wie in den hochaufgelösten Aufnahmen entlang der 2-zähligen Achse, kann das Strukturmodell nicht die Kontrastcharakteristik der hochaufgelösten Aufnahmen reproduzieren. Dies hat die Simulation von insgesamt 2430 Atomen in einer Zelle von $a = b = c = 85 \text{ \AA}$ gezeigt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erschließen eine Vielzahl weiterführender Fragestellungen, welche in einer Reihe von weiteren Experimenten effektiv untersucht werden können. Von besonderem Interesse ist eine thermische Analyse der rhomboedrischen M-Phase, um das Erstarrungsverhalten zu untersuchen. Anhand solcher Untersuchungen ist eine Einkristallzüchtung der M-Phase aus der Schmelze denkbar, so daß eine Strukturaufklärung der M-Phase mittels Synchrotronstrahlung an Einkristalldaten ermöglicht wird. Eine Strukturaufklärung der M-Phase ist von enormer Bedeutung, da sie zeigen wird, ob die Struktur neben der Struktur der hexagonalen A-Phase und der kubischen R-Phase ebenfalls keine große ikosaedrischen Cluster enthält. Wenn dies der Fall ist, dann wird die Strukturaufklärung die Schlußfolgerung dieser Arbeit unterstützen, daß nämlich die ikosaedrische Phase im System Zn-Mg-(Y,Er) nicht durch große ikosaedrische Cluster gebildet wird, was bislang ein kontroverses Diskussionsthema ist [118], [119].

Das Philips CM20UT-Elektronenmikroskop ist mit einem "Side-Entry-Goniometer" und Ultra-Twin-Linse ausgerüstet. Bei der UT-Konfiguration des Elektronenmikroskops liegt die Aperturblende weit außerhalb der Brennebene des Objektivs. Da in diesem Fall die Aperturblende im direkten Raum als Bildfeldbegrenzung wirkt, wird das Mikroskopieren mit konventionellen Methoden stark behindert. Dies hat zur Folge, daß eine Dunkelfeldabbildung unter scharf definierten Bedingungen nicht realisierbar ist, wenn die Beugungsreflexe eng beieinander liegen, wie z.B. bei den Quasikristallen. Wenn aber das CM20-Elektronenmikroskop von der UT-Version auf die ST-Version umgerüstet wird, dann wird zwar die Punktauflösung von 1.9 \AA auf 2.3 \AA herabgesetzt, gleichzeitig werden aber durch diese neue Konfiguration Merkmale der Realstruktur -wie z.B. Domänenausbildung oder auch Baufehler aller Art- mit der klassischen Dunkelfeldtechnik besser als bisher charakterisiert. Wie in Abschnitt 5.1.2 gezeigt wurde, konnte anhand einer simulierten Dunkelfeldabbildung und Fourier-Filterung ein Anwachsen von fci-Domänen in einer si-Matrix nachgewiesen werden. Ferner wurde gezeigt, daß die Domänenausbildung verantwortlich für die diffuse Streuung im si-Beugungsmuster ist. Diese Ergebnisse können nun bei einer ST-Konfiguration des CM20-Elektronenmikroskops durch die klassische Dunkelfeldtechnik überprüft und charakterisiert werden.

Die hochaufgelösten Aufnahmen der ikosaderischen Phase im System $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30+x}\text{Y}_{10-x}$

($0 \leq x \leq 4$) in Richtung der 2-zähligen Achse haben gezeigt, daß sich der Bildkontrast für verschiedene Y-Gehalte deutlich unterscheidet. Dazu betrachte man Abb. 5.4 in Abschnitt 5.1. Veränderungen im Bildkontrast wurden ebenfalls durch die Substitution von Y durch Er in den hochaufgelösten Aufnahmen entlang der 2-zähligen Achse beobachtet, wie Abb. 5.17 zeigt. Diese Unterschiede im Bildkontrast sind ohne ein reales Strukturmodell nicht interpretierbar. Aber auch ohne ein reales Strukturmodell kann zunächst die Aussagekraft von hochaufgelösten Bildern mit dummy-Modellen überprüft werden. Die Formulierung von solchen dummy-Modellen als Eingabe für Simulationsprogramme wurde in der vorliegenden Arbeit anhand des entwickelten Programms ermöglicht. Die Simulation eines dummy-Modelles hat gezeigt, daß die 6-dimensionale Hyperzelle mit komplizierten Besetzungsdomänen zu dekorieren ist. Deshalb ist eine Erweiterung des Programms notwendig, so daß Besetzungsdomänen höherer Ordnung generiert und analysiert werden können.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Konstruktion des 1-dimensionalen Quasigitters nach der Streifen- Projektions-Methode	9
2.2	Atomare Dekoration des Hypergitters	10
2.3	Fouriertransformation der Fibonacci-Reihe	11
2.4	Ausschnitt aus einem 2-dimensionalen Penrose-Tiling	12
2.5	Deflationsalgorithmus zur Konstruktion eines Penrose-Musters	13
2.6	Die goldenen Rhomboeder zur Konstruktion des Ammann-Tilings	14
2.7	Das Rhombentriakontaeder entlang (a) der 5-zähligen und (b) der 2-zähligen Achse	15
2.8	36°-Segment der stereographischen Projektion eines Ikosaeders	16
2.9	Zusammenhang zwischen dem kartesischen Koordinatensystem $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ und den sechs axialen Basisvektoren $(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \vec{q}_4, \vec{q}_5, \vec{q}_6)$	17
2.10	Erzeugung von Approximanten eines 1-dimensionalen Quasigitters	19
2.11	Koordinationsschalen des Bergman-Clusters	20
2.12	Koordinationsschalen des Mackay-Ikosaeders	22
3.1	Schema eines Transmissionselektronenmikroskops	25
3.2	Beugung einer ebenen Welle an einem Streuzentrum	27
3.3	Ewald-Konstruktion zur Erläuterung des Anregungsfehlers \vec{s}_g	28
3.4	Schematische Zeichnung zur Entstehung der konvergenten Beugung	29
3.5	Das abbildende Energiefilter der Firma GATAN	32
4.1	DTA-Abkühlkurve zur Zusammensetzung $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$	36
4.2	Rasterbild der Zusammensetzung $\text{Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$	37
4.3	Hochaufgelöste Aufnahme der A-Phase entlang der 6-zähligen Achse	38
4.4	Gemessenes und nach dem Rietveldverfahren berechnetes Diffraktogramm der A-Phase	39
4.5	Elektronenbeugungsaufnahme entlang der (100)-Zone	40
4.6	Koordinationspolyedertypen in der Struktur von der A-phase	42
4.7	Projektion der Struktur entlang der 6-zähligen Achse	43
4.8	Bildkontrastsimulation der A-Phase entlang der 6-zähligen Achse	44

4.9	Der Zusammenhang zwischen der hexagonalen Symmetrie und der 2-zähligen Achse der ikosaedrischen Symmetrie	45
4.10	Röntgenpulverdiffraktogramm der ikosaedrischen und der R-Phase	47
4.11	Elektronenbeugungsaufnahme der R-Phase entlang der (110)-Richtung	48
4.12	Hochaufgelöste Aufnahmen der R-Phase und der quasikristallinen Phase . . .	49
4.13	Beugungsaufnahmen der R-Phase und der quasikristallinen Phase	50
4.14	Hochaufgelöste Aufnahmen der R-Phase und der quasikristallinen Phase . . .	50
4.15	Gemessenes und nach dem Rietveldverfahren berechnetes Diffraktogramm der R-Phase	53
4.16	Koordinationspolyedertypen im Strukturmodell der R-Phase dargestellt in aufeinanderfolgenden Koordinationsschalen	56
4.17	Experimentelles und simuliertes Beugungsbild der R-Phase entlang der 4-zähligen Achse	58
4.18	Gemessenes und nach dem kompletten Strukturmodell berechnetes Diffraktogramm der R-Phase	59
4.19	Die zwei verschiedenen Koordinationspolyeder in der Struktur der R-Phase .	61
4.20	Stereoskopische Betrachtung des Strukturmodelles	62
4.21	Experimentelles und berechnetes Elektronenbeugungsbild entlang der 4-zähligen Achse	63
4.22	Vergleich des experimentellen und des simulierten Bildkontrastes beim positiven Defokus	64
4.23	Vergleich des experimentellen und des simulierten Bildkontrastes beim negativen Defokus	64
4.24	CBED-Untersuchung der kubischen R-Phase	65
4.25	Elektronenbeugungsbild der kubischen R-Phase entlang der (001)-Zone und der rhomboedrischen M-Phase entlang der (841)-Zone	68
4.26	Elektronenbeugungsbild der kubischen R-Phase entlang der (112)-Zone und der rhomboedrischen M-Phase entlang der ($2\bar{8}1$)-Zone	69
4.27	Zusammenhang zwischen der fcc-Elementarzelle der R-Phase und der Elementarzelle der M-Phase	70
4.28	Konvergentes Beugungsbild der M-Phase entlang der 3-zähligen Achse	70
4.29	Dunkelfeldaufnahme der Antiphasen-Domänen	71
4.30	Pulverdiffraktogramm der rhomboedrischen M-Phase und der kubischen R-Phase bei Verwendung von Cu-K α_1 Strahlung	73
5.1	Lage und Ausdehnung des primären Kristallisationsfeldes der ikosaedrischen Phase im System Zn-Mg-Y	76
5.2	HRTEM-Aufnahmen und dazugehörige SAED-Bilder der fci-Phase entlang aller prominenten Zonen	78

5.3	Elektronenbeugungsbilder der fci- und si-Phase entlang der 2-zähligen Achse für verschiedene Y-Konzentrationen	79
5.4	Hochaufgelöste Bilder der fci- und si-Phase entlang der 2-zähligen Achse . . .	80
5.5	Fouriertransformation der HRTEM-Aufnahmen	82
5.6	Bildrekonstruktion der fci- und si-Phase erzeugt aus den Reflexen entlang der 5-zähligen Achse	83
5.7	Bildrekonstruktion der fci- und si-Phase erzeugt aus den Reflexen entlang der 3-zähligen Achse	83
5.8	Gitteranregungen in Quasikristallen	84
5.9	Reflexverschiebung im Beugungsbild entlang der 5-zähligen Achse	86
5.10	Hochaufgelöste Aufnahme der si-Phase und deren Fouriertransformation . . .	87
5.11	Inverse Fouriertransformationsbilder berechnet (a) durch zwei diffuse Reflexe und (b) durch zwölf diffuse Reflexe	88
5.12	Intensitätsverteilung des Plasmonenverlustes der si-Phase	90
5.13	Energieverlustspektren der Mg-K- und der Y-L _{2,3} -Ionisationskante	91
5.14	Mg-Elementverteilung aufgenommen mit einer Energiebreite von 25 eV . . .	92
5.15	SAED-Bilder von Zn ₆₀ Mg ₃₀ Er ₁₀ entlang der 5- und 2-zähligen Achse	93
5.16	HRTEM-Aufnahmen der fci-Phasen von Zn ₆₀ Mg ₃₀ Er ₁₀ und Zn ₆₀ Mg ₃₀ Y ₁₀ . .	94
5.17	Analyse von Tiling der fci-Phasen in Zn ₆₀ Mg ₃₀ Er ₁₀ und in Zn ₆₀ Mg ₃₀ Y ₁₀ . . .	95
5.18	Projektion der quasiperiodischen Struktur nach der 5-zähligen Achse	97
5.19	Projektion der quasiperiodischen Struktur nach der 2-zähligen Achse	98

Tabellenverzeichnis

4.1	Atomparameter der hexagonalen A-Phase	39
4.2	Koordinationsnummer (CN) und interatomare Abstände (in Å) zwischen benachbarten Atomen	40
4.3	Gewählte Parameter zur Bildkontrastsimulation des Strukturmodelles	44
4.4	Atompositionen im Strukturmodell von $6 \times 6 \times 6$ α -Fe Zellen	52
4.5	Verfeinerte Atomparameter im Strukturmodell der R-Phase	54
4.6	Koordinationsnummer (CN) und interatomare Abstände (in Å) zwischen benachbarten Atomen in der R-Phase	55
4.7	Berechnete Strukturfaktoren F_c im Strukturmodell der R-Phase	57
4.8	Ikosaedrisch koordinierte Atompositionen in der Mg_6Pd -Struktur	58
4.9	Verfeinerte Atomparameter im kompletten Strukturmodell der R-Phase	59
4.10	Koordinationsnummer (CN) und interatomare Abstände (in Å) zwischen benachbarten Atomen in der R-Phase	60
5.1	Fundamentale Atomflächen und spezielle 6-dim Positionen	96
5.2	Gewählte Parameter zur Bildkontrastsimulation des Strukturmodelles entlang der 2-zähligen Achse	99

Literaturverzeichnis

- [1] Wolff, P. M. de: The Pseudo-Symmetry of modulated crystal structures. *Acta Cryst.* **A30** (1974), 777-785.
- [2] Shechtman, D.; Blech, I.; Gratias, D.; Cahn, J.W.: Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), 1951-1954.
- [3] Levine, D.; Steinhardt, P.J.: Quasicrystals: A new class of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), 2477-2480.
- [4] Pauling, L.: Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals. *Nature* **317** (1985), 512-514.
- [5] Fung, K.K.; Zou, X.D.; Yang, C.Y.: Transmission electron microscopy study of Al₁₃Fe₄ tenfold twins in rapidly cooled Al-Fe alloys. *Phil. Mag. Lett.* **55** (1987), 27-32.
- [6] Bendersky, L.: Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis. *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 1461-1463.
- [7] Ishimasa, T.; Nissen, H.; Fukano, Y.: New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles. *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 511-513.
- [8] Wang, N.; Chen, H.; Kuo, K.H.: Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 1010-1013.
- [9] Dubost, B.; Lang, J.M.; Tanaka, M.; Sainford, P.; Audier, M.: Large AlCuLi single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology. *Nature* **324** (1986), 48-50.
- [10] Tsai, A.P.; Inoue, A.; Masumoto, T.: A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987), L1505-L1507.
- [11] Tsai, A.P.; Yokoyama, Y.; Inoue, A.; Masumoto, T.: Quasicrystals in Al-Pd-TM (TM=transition metal) systems prepared by rapid solidification. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990), L1161-L1164.

- [12] De Boissieu, M.; Janot, Ch.; Dubois, J.M.; Audier, M.; Dubost, B.: Partial pair distribution functions in icosahedral Al-Li-Cu quasicrystals. *J. Phys. France* **50** (1989), 1689-1709.
- [13] De Boissieu, M.; Janot, Ch.; Dubois, J.M.; Audier, M.; Dubost, B.: Atomic structure of the icosahedral Al-Li-Cu quasicrystal. *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991), 1-25.
- [14] Bak, P.: Icosahedral crystals: Where are the atoms?. *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986), 861-864.
- [15] Cornier-Quichandon, M.; Quivy, A.; Lefebvre, S.; Elkaim, E.; Heger, G.; Katz, A.; Gratias, D.: Neutron-diffraction study of icosahedral Al-Cu-Fe single quasicrystals. *Phys. Rev.* **B44** (1991), 2071-2084.
- [16] Cahn, J.W.; Gratias, D.; Mozer, B.: Patterson Fourier analysis of the icosahedral (Al,Si)-Mn alloys. *Phys. Rev.* **B38** (1988), 1638-1642.
- [17] Yamamoto, A.; Matsuo, Y.; Yamanoi, T.; Tsai, A.P.; Hiraga, K.; Masumoto, T: *Aperiodic '94*, edited by G. Chapuis and W. Paciorek (1995), World Scientific, Singapore, 393-398.
- [18] Steurer, W.: Five-dimensional Patterson analysis of the decagonal phase of the system Al-Mn. *Acta Cryst.* **B45** (1989), 534-542.
- [19] Audier, M.; Guyot, P.: Al₄Mn quasicrystal atomic structure, diffraction data and Penrose tiling. *Phil. Mag.* **B53** (1986), L43-L51.
- [20] Henley, C.L.; Elser, V.: Quasicrystal structure of (Al,Zn)₄₉Mg₃₂. *Phil. Mag.* **B53** (1986), L59-L66.
- [21] Yang, Q.B.: A model of the AlMnSi quasicrystal derived from the α -AlMnSi crystal structure. *Phil. Mag.* **B58** (1988), 47-57.
- [22] Audier, M.; Pannetier, J.; Leblanc, M.; Janot, C.; Lang, J.M.; Dubost, B.: An approach to the structure of quasicrystals: A single crystal x-ray and neutron diffraction study of the R-Al₅CuLi₃ phase. *Physica* **B153** (1988), 136-142.
- [23] Hiraga, K.; Sun, W.: The atomic arrangement of an Al-Pd-Mn decagonal quasicrystal studied by high-resolution electron microscopy. *Phil. Mag. Lett.* **67** (1993), 117-123.
- [24] Chen, H.; Burkov, S.E.; He, Y.; Poon, S.J.; Shiflet, G.J.: High-resolution electron-microscopy study and structure modeling of the stable decagonal Al-Cu-Co quasicrystal. *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990), 72-75.
- [25] He, Y.; Chen, H.; Meng, X.F.; Poon, S.J.; Shiflet, G.J.: Stability investigation of a decagonal Al-Cu-Co quasicrystal. *Phil. Mag. Lett.* **63** (1991), 211-216.

- [26] Beeli, C.; Horiuchi, S.: The structure and its reconstruction in the decagonal $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{17}\text{Pd}_{13}$ quasicrystal. *Phil. Mag.* **B70** (1994), 215-240.
- [27] Jiang, J.-C.; Hovmöller, S.; Zou, X.-D.: A three-dimensional structure model of eight-fold quasicrystals obtained by high-resolution electron microscopy. *Phil. Mag. Lett.* **71** (1995), 123-129.
- [28] Saitoh, K.; Tsuda, K.; Tanaka, M.: Structural models for decagonal quasicrystals with pentagonal atom-cluster columns. *Phil. Mag.* **A76** (1997), 135-150.
- [29] Katz, A.; Duneau, M.: Quasiperiodic patterns and icosahedral symmetry. *J. Physique* **47** (1986), 181-196.
- [30] Penrose, R.: The role of aesthetics in pure and applied mathematical research. *Bull. Inst. Math. Appl.* **10** (1974), 266-271.
- [31] Penrose, R.: Tiling and quasicrystals: a non-local growth problem? *Introduction to the mathematics of quasicrystals*, edited by M. Jaric (1989), Academic, New York, 53-80.
- [32] Weber, S.: National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba Ibaraki, Japan, 1997.
- [33] Mackay, A.L.: Crystallography and the Penrose pattern. *Physica* **A114** (1982), 609-613.
- [34] Janot, C.: *Quasicrystals, A Primer*, Monographs on the physics and chemistry of materials, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford (1994).
- [35] Levine, D.; Steinhardt, P.J.: Quasicrystals. I. Definition and structure. *Phys. Rev.* **B34** (1986), 596-616.
- [36] Socolar, J.E.S.; Steinhardt, P.J.: Quasicrystals. II. Unit-cell configurations. *Phys. Rev.* **B34** (1986), 617-646.
- [37] Elser, V.: Indexing problems in quasicrystal diffraction. *Phys. Rev.* **B32** (1985), 4892-4898.
- [38] Kowalewski, G.: Der Keplersche Körper und andere Bauspiele. *K.F. Koehlers Antiquariat* (1938), Leipzig.
- [39] Bancel, P.A.; Heiney, P.A.; Stephens, P.W.; Goldman, A.L.; Horn, P.M.: Structure of rapidly quenched Al-Mn. *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985), 2422-2425.
- [40] Ebalard, S.; Spaepen, F.: The body-centered-cubic-type icosahedral reciprocal lattice of the Al-Cu-Fe quasi-periodic crystal *J. Mater. Res.* **4** (1989), 39-43.
- [41] Cahn, J.W.; Shechtman, D.; Gratias, D.: Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals. *J. Mater. Res.* **1** (1986), 13-26.

- [42] Janssen, T.: Crystallography of quasi-crystals. *Acta Cryst.* **A42**, 261-271.
- [43] Rokhsar, D.S.; Mermin, N.D.; Wright, D.C.: Rudimentary quasicrystallography: The icosahedral and decagonal reciprocal lattices. *Phys. Rev.* **B35** (1987), 5487-5495.
- [44] Hiraga, K.; Shindo, D.: Structural differences between Al-Fe-Cu and Al-Li-Cu quasi-crystals studied by high resolution electron microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989), 2556-2560.
- [45] Ebalard, S.; Spaepen, F.: Long-range chemical ordering in Al-Cu-Fe, Al-Cu-Mn and Al-Cu-Cr quasicrystals. *J. Mater. Res.* **5** (1990), 62-73.
- [46] Rodewald, M.; Langsdorf, A.; Assmus, W.; Fuess, H.: Structural investigation of icosahedral quasicrystals in the Zn-Mg-SE (SE=Y,Er) system. *Proc. 6th Int. Conf. Quasicrystals*, Tokyo, World Scientific, Singapore (1998), 51-54.
- [47] Shimizu, T.; Ishimaza, T.: Formation of F- and P-type icosahedral quasicrystals in the Zn-Mg-Ho alloy system. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998), 5691-5696.
- [48] Quiquandon, M.; Quivy, A.; Devaud, J.; Faudot, F.; Levebvre, S.; Bessière, M.; Calvayrac, Y.: Quasicrystal and approximant structures in the Al-Cu-Fe system. *J. Phys. Condens. Matter* **8** (1996), 2487-2512.
- [49] Abe, E.; Tsai, A.P.: Quasicrystal-Crystal transformation in the Zn-Mg-Rare-Earth alloys. *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 753-756.
- [50] Quivy, A.; Quiquandon, M.; Calvayrac, Y.; Faudot, F.; Gratias, D.; Berger, C.; Brand, R.A.; Simonet, V.; Hippert, F.: A cubic approximant of the icosahedral phase in the (Al-Si)-Cu-Fe system. *J. Phys. Condens. Matter* **8** (1996), 4223-4234.
- [51] Mori, M.; Matsuo, S.; Ishimasa, T.; Matsuura, T.; Kamiya, K.; Inokuchi, H.; Matukawa, H.: Photoemission study of an Al-Cu-Fe icosahedral phase. *J. Phys. Condens. Matter* **3** (1991), 767-771.
- [52] Stadnik, Z.M.; Zhang, G.W.; Tsai, A.P.; Inoue, A.: Electronic structure of icosahedral Al₆₅Cu₂₀Ru₁₅ studied by photoemission spectroscopy. *Phys. Rev.* **B51** (1995), 4023-4041.
- [53] Stadnik, Z.M.; Purdie, D.; Garnier, M.; Baer, Y.; Tsai, A.P.; Inoue, A.; Edagawa, K.; Takeuchi, S.; Buschow, K.H.J.: Electronic structure of quasicrystals studied by ultrahigh-energy-resolution photoemission spectroscopy. *Phys. Rev.* **B55** (1997), 10938-10951.
- [54] Windisch, M.; Kračič, M.; Hafner, J.: Electronic structure in icosahedral AlCuLi quasicrystals and approximant crystals. *J. Phys. Cond. Matter* **6** (1994), 6977-6995.

- [55] Takeuchi, T.; Mizutani, U.: Electronic structure, electron transport properties and relative stability of icosahedral quasicrystals and their 1/1 and 2/1 approximants in the Al-Mg-Zn alloy system. *Phys. Rev.* **B52** (1995), 9300-9309.
- [56] Kračič, M.; Hafner, J.: Metal-insulator transition in approximants to icosahedral Al-Pd-Re. *Phys. Rev.* **B59** (1999), 8347-8350.
- [57] Hiraga, K.; Sugiyama, K.; Ohsuna, T.: Atom cluster arrangements in cubic approximant phases of icosahedral quasicrystals. *Phil. Mag.* **A78** (1998), 1051-1064
- [58] Mo, Z.M.; Zhou, H.Y.; Kuo, K.H.: Structure of ν -Al_{80.61}Cr_{10.71}Fe_{8.68}, a giant hexagonal approximant of a quasicrystal determined by a combination of electron microscopy and x-ray diffraction. *Acta. Cryst.* **B56** (2000), 392-401.
- [59] Spiekermann, S.: Zur Strukturchemie von Approximanten ikosaedrischer Quasikristalle. *Dissertation*, Universität Dortmund (1998).
- [60] Cooper, M.; Robinson, K.: The crystal structure of the ternary alloy α (AlMnSi). *Acta Cryst.* **20** (1966), 614-617.
- [61] Bergman, G.; Waugh, J.L.T; Pauling, L.: The crystal structure of the metallic phase Mg₃₂(Al,Zn)₄₉. *Acta Cryst.* **10** (1957), 254-258.
- [62] Elser, V.; Henley, C.L.: Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys. *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 2883-2886.
- [63] Quiquandon, M.; Quivy, A.; Calvayrac, Y.; Faudot, F.; Bresson, L.; Katz, A.; Crati-as, D.: Structural determination of approximants of quasicrystals: Methodology and example. *GDR-SPQK Joint Colloquium* (1998), Strasbourg.
- [64] Sugiyama, K.; Kaji, N.; Hiraga, K.: Crystal structure of a cubic Al₇₀Pd₂₃Mn₆Si; a 2/1 rational approximant of an icosahedral phase. *Z. Kristallogr.* **213** (1998), 90-95.
- [65] Mackay, A.L.: A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Cryst.* **15** (1962), 916-918.
- [66] Kim, W.J.; Gibbons, P.C.; Kelton, K.F.; Yelon, W.B.: Structural refinement of 1/1 bcc approximants to quasicrystals: Bergman-type *W*(TiZrNi) and Mackay-type *M*(TiZrFe). *Phys. Rev.* **B58** (1998), 2578-2585.
- [67] Williams, D.B.; Carter, C.B.: *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*, Plenum Press, New York (1996).
- [68] Reimer, L.: *Transmission Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd Edition, Springer Verlag (1989).

- [69] Gjønnes, J.; Moodie, A.F.: Extinction conditions in the dynamic theory of electron diffraction. *Acta Cryst.* **19** (1965), 65-67.
- [70] Steeds, J.W.; Vincent, R.: Use of high-symmetry zone axes in electron diffraction in determining crystal point and space groups. *J. Appl. Cryst.* **16** (1983), 317-324.
- [71] Moseley, H.G.J.: The high-frequency spectra of the elements. Part I *Phil. Mag.* **26** (1913), 1024-1035.
- [72] Krivanek, O.L.; Gubbens, A.J.; Dellby, N.; Meyer, C.E.: Design and first applications of a post-column imaging filter. *Microsc. Microanal. Microstruct.* **3** (1992), 187-199.
- [73] Egerton, R.F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd edition, Plenum Press, New York (1996).
- [74] Rietveld, H.M.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.* **22** (1967), 151-152.
- [75] Rietveld, H.M.: A profile refinement Method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* **2** (1969), 65-71.
- [76] Young, R.A.: *The Rietveld Method*, Oxford University Press (1993).
- [77] Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J.: Laboratoire Leon Brillouin, Version 3.5 (1998).
- [78] Sterzel, R.; Assmus, W.; Kounis, A.; Miehe, G.; Fuess, H.: A cubic approximant in the Zn-Mg-Er alloy. *Phil. Mag. Lett.* **80** (2000), 239-247.
- [79] Saitoh, K.; Kounis, A.; Miehe, G.; Fuess, H.; Sterzel, R.; Assmus, W.: Space-group determination of cubic and its superlattice-ordered rhombohedral phases of $\text{Zn}_{63}\text{Mg}_{23}\text{Er}_{14}$ using the convergent-beam electron diffraction method. *Z. Kristallogr.* **216** (2001), 1-4.
- [80] Kounis, A.; Miehe, G.; Saitoh, K.; Fuess, H.; Sterzel, R.; Assmus, W.: Structure of a Zn-Mg-Er cubic phase (R-Phase) and its relation to icosahedral phases. *Phil. Mag. Lett.* (2001), im Druck.
- [81] Langsdorf, A.; Ritter, F.; Assmus, W.: Determination of the primary solidification area of the icosahedral phase in the ternary phase diagram of Zn-Mg-Y. *Phil. Mag. Lett.* **75** (1997), 381-387.
- [82] Langsdorf, A.: Zn-Mg-Y Quasikristalle: Untersuchung des Phasendiagramms und Einkristallzüchtung der ikosaedrischen Phase. *Dissertation*, J. W. Goethe-Universität Frankfurt am Main (1998).
- [83] Fornasini, M.L.: Crystal structure of (Ho-,Er-,Tm-,Lu-,Y-)Zn₅ and ThCd₅ intermetallic compounds. *J. Less-Common Metals* **25** (1971), 329-332.

- [84] Frank, F.C.; Kasper, J.S.: Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles. *Acta Cryst.* **11** (1958), 184-190.
- [85] Cowley, J.M.; Moodie, A.F.: The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Cryst.* **10** (1957), 609-619.
- [86] Cowley, J.M.; Moodie, A.F.: The scattering of electrons by atoms and crystals. III. Single-crystal diffraction patterns. *Acta Cryst.* **12** (1959), 360-367.
- [87] Rahman, S.H., Rodewald, M.: Simulation of short-range order in fcc alloys. *Acta Cryst.* **A51** (1995), 153-158.
- [88] Takakura, H.; Sato, A.; Yamamoto, A.; Tsai, A.P.: Crystal structure of a hexagonal phase and its relation to a quasicrystalline phase in Zn-Mg-Y alloy. *Phil. Mag. Lett.* **78** (1998), 263-270.
- [89] Singh, A.; Abe, E.; Tsai, A.P.: A hexagonal phase related to quasicrystalline phases in Zn-Mg-rare-earth system. *Phil. Mag. Lett.* **77** (1998), 95-103.
- [90] Samson, S.: Complex cubic A_6B compounds. II. The crystal structure of Mg_6Pd . *Acta Cryst.* **B28** (1972), 936-945.
- [91] Fornasini, M.L.; Chabot, B.; Parhté, E.: The crystal structure of $Sm_{11}Cd_{45}$ with γ -Brass and α -Mn clusters. *Acta Cryst.* **B34** (1978), 2093-2099.
- [92] Bradley, A.J.; Jones, P.: *J. Inst. Met.* **51** (1933), 131-162.
- [93] Oberteuffer, J.A.; Ibers, J.A.: A refinement of the atomic and thermal parameters of α -Manganese from a single crystal. *Acta Cryst.* **B26** (1970), 1499-1504.
- [94] Zhang, X.; Stroud, R.M.; Libbert, J.L.; Kelton, K.F.: The icosahedral and related crystal approximant phases in Ti-Zr-Ni alloys. *Phil. Mag.* **B70** (1994), 927-950.
- [95] Hiraga, K.; Ohsuna, T.; Sugiyama K.: A large dodecahedral cluster containing about 480 atoms in a 2/1 cubic crystalline approximant. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998), 1501-1504.
- [96] Gratias, D.; Katz, A.; Quiquandon, M.: Geometry of approximant structures in quasicrystals. *J. Phys. Cond. Matter* **7** (1995), 9101-9125.
- [97] Quiquandon, M.; Katz, A.; Puyraimond, F.; Gratias, D.: Indexing approximants of icosahedral quasicrystals. *Acta Cryst.* **A55** (1999), 975-983.
- [98] Luo, Z.; Zhang, S.; Tang, Y.; Zhao, D.: Quasicrystals in as-cast Zn-Mg-RE alloys. *Scripta Metall. et Mater.* **28** (1993), 1513-1518.

- [99] Niikura, A.; Tsai, A.P.; Inoue, A.; Masumoto, T.: Stable Zn-Mg-rare-earth face centered icosahedral alloy with pentagonal dodecahedral solidification morphology. *Phil. Mag. Lett.* **69** (1994), 351-355.
- [100] Padezhnova, E.M.; Mel'nik, E.V.; Miliyevskiy, R.A.; Dobatkina, T.V.; Kinzhibalo, V.V.: Investigation of the Zn-Mg-Y system. *Russ. Metall.* **3** (1982), 185-188.
- [101] Niikura, A.; Tsai, A.P.; Inoue, A.; Masumoto, T.: New class of amorphous and icosahedral phases in Zn-Mg-rare-earth metal alloys. *J. Appl. Phys.* **33** (1994), L1538-L1541.
- [102] Tsai, A.P.; Niikura, A.; Inoue, A.; Masumoto, T.; Nishita, Y.; Tsuda, A.; Tanaka, M.: Stoichiometric icosahedral phase in Zn-Mg-Y system. *J. Mater. Res.* **12** (1997), 1468-1471.
- [103] Kounis, A.; Miehe, G.; Fuess, H.: Investigation of icosahedral phases in the Zn-Mg-(Y,Er) system by high resolution transmission electron microscopy. Proc. 7th Int. Conf. Quasicrystals, Stuttgart 1999, *Mat. Science and Engin.* **A 294-296** (2000), 323-326.
- [104] Smith, G.H.; Burge, R.E.: The analytical representation of atomic scattering amplitudes for electrons. *Acta Cryst.* **15** (1962), 182-186.
- [105] Tamura, N.; Beyss, M.; Urban, K.: Triacantahedral growth morphology in icosahedral ZnMg-Y alloy. *Phil. Mag. Lett.* **74** (1996), 89-97.
- [106] Lubensky, T.C.; Socolar, J.E.S.; Steinhardt, P.J.; Bancel, P.A.; Heiney, P.A.: Distortion and peak broadening in quasicrystal diffraction patterns. *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986), 1440-1443.
- [107] Socolar, J.E.S.; Wright, D.C.: Explanation of peak shapes observed in diffraction from icosahedral quasicrystals *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 221-224.
- [108] Ishimaza, T.; Shimizu, T.: Microdomain structure in the disordered Zn-Mg-Ho icosahedral phase. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000), 1235-1240.
- [109] Ishimaza, T.; Shimizu, T.: Long-range and short-range F-type ordering in Zn-Mg-Ho icosahedral phase. Proc. 7th Int. Conf. Quasicrystals, Stuttgart 1999, *Mat. Science and Engin.* **A 294-296** (2000), 232-236.
- [110] Devaud-Rzepski, J.; Cornier-Quiquandon, M.; Gratias, D.: Analysis of dislocations in icosahedral AlCuFe alloy. *Proc. 3th Int. Conf. Quasicrystals*, Vista Hermosa, Mexico, World Scientific, Singapore (1990), 498-515.
- [111] Chen, F.F.: *Introduction to plasma physics and controlled fusion*. Vol. 1: Plasma Physics, Plenum Press, New York (1985).

- [112] Sturm, K.: Electron energy loss in simple metals and semiconductors. *Advances in Physics* **31** (1982), 1-64.
- [113] Johnson, D.E.: Energy-loss spectrometry for biological research. *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, edited by Hren, J.J.; Goldstein, J.I.; Joy, D.C. (1979), Plenum Press, New York, 245-258.
- [114] Hofer, F.; Warbichler, P.; Buchmayr, B.; Kleber, S.: On the detection of MX-precipitates in microalloyed steels using energy-filtering TEM. *Journal of microscopy* **184** (1996), 163-174.
- [115] Fisher, L.R.; Islam, Z.; Panchula, A.F.; Cheon, K.O.; Kramer, M.J.; Canfield, P.C.; Goldman, A.I.: Growth of large-grain R-Mg-Zn quasicrystals from the ternary melt (R=Y, Er, Ho, Dy and Tb). *Phil. Mag.* **B77** (1998), 1601-1615.
- [116] Steurer, W.; Haibach, T.; Zhang, B.; Kek, S.; Lück, R.: The structure of decagonal Al₇₀Ni₁₅Co₁₅. *Acta Cryst.* **B49** (1993), 661-675.
- [117] Yamamoto, A.; Weber, S.; Sato, A.; Kato, K.; Ohshima, K.; Tsai, A.P.; Niikura, A.; Hiraga, K.; Inoue, A.; Masumoto, T.: Electron density of icosahedral Zn-Mg-Y quasicrystals determined by a six-dimensional maximum entropy method. *Phil. Mag. Lett.* **73** (1996), 247-254.
- [118] Luo, Z.P.; Tang, Y.L.; Miller, D.J.: Comment on "Quasicrystals-Crystal Transformation in Zn-Mg-Rare-Earth Alloys". *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 3730.
- [119] Abe, E.; Tsai, A.P.: Abe and Tsai Reply. *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 3731.

Und schließlich. . .

möchte ich mich bei allen Leuten bedanken, die mich in der Zeit meiner Doktorarbeit in vielfältiger Weise unterstützt und gefördert haben.

So danke ich zunächst Herrn Prof. Dr. Hartmut Fueß für die vielfältige Unterstützung und die interessanten Einblicke in den Arbeitsalltag eines Hochschullehrers. Durch sein persönliches Engagement hat er ein schönes Arbeitsklima in unserer Arbeitsgruppe geprägt.

Mein besonderer Dank richtet sich an den Herrn Dr. Gerhard Miehe, der durch seine physikalische Intuition, seine ständige Diskussionsbereitschaft und Neugierde maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Seine Geduld und innere Ruhe haben dazu geführt, daß ich bei der Bewältigung der zahlreichen kleinen und großen Schwierigkeiten neben der Mühe viel Spaß und Freude empfunden habe.

I would like to thank Dr. Koh Saitoh from the Tohoku University-Sendai, Japan. As a Humboldt-scholarship holder he visited our institute for one year long . During this time I had the opportunity to discuss with him the theoretical aspects of high-dimensional crystallography as well as convergent electron diffraction.

Thank you Koh for everything and I hope we will meet again in the future!

Darüber hinaus möchte ich allen Mitgliedern des Fachgebiets Strukturforschung für die freundliche Atmosphäre danken, insbesondere Frau Dr. Veronique Buschmann für die Hilfe bei den GIF-Untersuchungen sowie Herrn Dr. Hans Weitzel für die Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Matthias Rodewald für meinen Einstieg in die Elektronenmikroskopie zu Beginn dieser Arbeit.

Außerdem möchte ich Herrn Dipl.-Phys. Roland Sterzel und Herrn Prof. Dr. Wolf Aßmus (Physikalisches Institut, Uni-Frankfurt) für die schöne Zusammenarbeit danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Schwepunktprogramm: „Quasikristalle: Struktur und physikalische Eigenschaften“ danke ich für die Finanzierung des Forschungsvorhabens.

Vor allem aber bedanke ich mich bei meiner Frau Anastasia, welche meine schlechte Laune und Niedergeschlagenheit ertragen mußte, wenn die Experimente ab und zu nicht funktionierten. Stetig hat sie mich in dem Bemühen unterstützt, diese Arbeit fertigzustellen.

ευχαριστω !

Schließlich möchte ich meinen Eltern für deren Unterstützung danken, ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

Publikationsliste

Kounis, A.; Mieke, G.; Fuess, H.

Investigation of icosahedral phases in the Zn-Mg-(Y,Er) system by high resolution transmission electron microscopy.

Proc. 7th Int. Conf. Quasicrystals, Stuttgart 1999, *Mat. Science and Engin.* **A 294-296** (2000), 323-326.

Sterzel, R.; Assmus, W.; Kounis, A.; Mieke, G.; Fuess, H.

A cubic approximant in the Zn-Mg-Er alloy.

Phil. Mag. Lett. **80** (2000), 239-247.

Saitoh, K.; Kounis, A.; Mieke, G.; Fuess, H.; Sterzel, R.; Assmus, W.

Space-group determination of cubic and its superlattice-ordered rhombohedral phases of $\text{Zn}_{63}\text{Mg}_{23}\text{Er}_{14}$ using the convergent-beam electron diffraction method.

Z. Kristallogr. **216** (2001), 1-4.

Kounis, A.; Mieke, G.; Saitoh, K.; Fuess, H.; Sterzel, R.; Assmus, W.

Structure of a Zn-Mg-Er cubic phase and its relation to icosahedral phases.

Phil. Mag. Lett. (2001), im Druck.

Sterzel, R.; Bruls, G.; Kounis, A.; Mieke, G.; Saitoh, K.; Fuess, H.; Karpus, V.; Babonas, G.J.; Réza, L.; Assmus, W.

Growth, structure, optical and ultrasonic investigations of icosahedral Zn-Mg-Y

Materials Research Society, Symposium Proceedings, edited by Steurer, W.; Thiel, P.A.; Tsai, A.P. and Urban, K., MRS Fall meeting, Boston (2000), im Druck.

Tagungsbeiträge

Rodewald, M.; Kounis, A.; Fuess, H.

TEM investigation of icosahedral Phases in the Zn-Mg-Y system

GDR-SPQK Joint Colloquium (1998), Strasbourg.

Kounis, A.; Mieke, G.; Rodewald, M.; Fuess, H.

HRTEM-Untersuchungen im System Zn-Mg-Y.

7. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (1999), Leipzig.

Kounis, A.; Mieke, G.; Fuess, H.; Sterzel, R.; Assmus, W.

Approximanten der quasikristallinen Phase im System Zn-Mg-Er.

8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (2000), Aachen.

Kounis, A.; Miehe, G.; Fuess, H.; Sterzel, R.; Assmus, W.

A cubic approximant in the Zn-Mg-Er alloy.

GDR-SPQK Joint Colloquium (2000), Jülich.

Kounis, A.; Miehe, G.; Saitoh, K.; Fuess, H.; Sterzel, R.; Assmus, W.

Strukturelle Charakterisierung von zwei Approximanten im System Zn-Mg-Er.

9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (2001), Bayreuth.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Aristeidis Kounis
Geburtsdatum: 11.04.1970
Geburtsort: Rodia-Larisa, Griechenland
Familienstand: verheiratet

Schulausbildung

1976-1982: Grundschule in Rodia-Larisa, Griechenland
1982-1985: Griechisches Gymnasium in Ampelonas-Larisa, Griechenland
1985-1988: Griechisches Lyzeum in Ampelonas-Larisa, Griechenland
Februar 1989: Einreise in die Bundesrepublik Deutschland
1989-1990: Erlernen der deutschen Sprache

Studium

WS 1990/91-SS 1993: Studium der Physik an der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
August 1993: Vordiplom
WS 1993/94-SS 1997: Fortsetzung des Physikstudiums an der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main
ab WS 1994/95: Beginn der Diplomarbeit am Institut für Kernphysik der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main,
in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Schmidt-Böcking
Thema der Diplomarbeit: „Differentielle Wirkungsquerschnitte für (e-2e)-Helium-Ionisation“
Juli 1997: Erwerb des Physik-Diploms

Promotionsstudium

WS 1997/98-SS 2001: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt
Thema der Dissertation: „Strukturuntersuchung von ikosaedrischen Quasikristallen und deren Approximanten aus dem ternären System Zn-Mg-(Y,Er)“
unter der Leitung von Prof. Dr. Fueß

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den 20.02.2001

Aristeidis Kounis